ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN'T HOFF

UNTER MITWIRKUNG VON

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · G. JOOS · F. SIMON

ABTEILUNG B:

CHEMIE DER ELEMENTARPROZESSE
AUFBAU DER MATERIE

SCHRIFTLEITUNG:

M. BODENSTEIN · G. JOOS · F. SIMON

11. BAND, HEFT 1

MIT 15 FIGUREN IM TEXT



LEIPZIG 1930 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

Ausgegeben Dezember 1930

Printed in Germany

Inhalt.

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

Gunnar Hägg, Kristallbau der Verbindung Fe_2B. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 3. 11. 30.)

F. London, Über einige Eigenschaften und Anwendungen der Molekularkräfte. (Eingegangen am 10. 11. 30.)

Eduard Hertel, Additionszentren als Koordinationszentren. Die Kristallstruktur des Veronals. (Mit 3 Figuren im Text.) (Eingangen am 20. 11. 30.)

Bemerkung.

Von sämtlichen Abhandlungen erhalten die Herren Mitarbeiter 100 Gratisseparata, eine grössere Anzahl auf Wunsch und gegen Erstattung der Herstellungskosten. Es wird ersucht, eine unverbindliche Preisangabe einzufordern.

Den zur Veröffentlichung eingereichten Mitteilungen ist die Versicherung des Verfassers beizufügen, dass eine Publikation an anderer Stelle nicht erfolgt ist und ohne Genehmigung der Redaktion der Zeitschrift nicht erfolgen wird.

Die Manuskripte werden auf einseitig beschriebenen bezifferten, Blättern erbeten, Zeichnungen für etwaige, tunlichst einfach zu haltende Figuren auf besonderen Blättern. Kompliziertere Zeichnungen sowie Kurven sind am besten fertig zur photographischen Verkleinerung einzusenden. Sämtliche Beschriftungen sind mit Bleistift einzutragen, die Schrift trägt der Zeichner des Verlages ein. Tafeln auf besonderen Blättern können nur in ganz besonderen Ausnahmefällen beigegeben werden. Für diese ist eine vorherige Anfrage bei der Redaktion erforderlich.

Die Figurenunterschriften sind nicht auf die Vorlagen zu schreiben, sondern auf einem besonderen Blatt beizulegen.

Die Herren Mitarbeiter werden höflichst gebeten, Manuskripte druckfertig, möglichst in Maschinenschrift, einzusenden und in den Korrekturbogen nach Möglichkeit grössere Änderungen zu vermeiden. **Die Kosten für Korrekturen**, die sich infolge schlecht leserlichen Manuskriptes nötig machen oder die mit Zeilen- oder Seitenumbrechung verknüpft sind, **müssen den Herren Autoren belastet werden**. Der Verlag trägt die Korrekturkosten nur bis M. 4.— pro Druckbogen. Sodann möchten wir bitten, bei den Korrekturen an der Rechtschreibung sowie an der Interpunktion nichts zu ändern, da die Druckerei angewiesen ist, die zwischen den chemischen Zeitschriften festgelegte Rechtschreibung zu benutzen.

Zur Erleichterung der allgemeinen Katalogisierung der wissenschaftlichen Abhandlungen erscheint es wünschenswert, wenn am Ende jeder Arbeit deren wichtigste Ergebnisse durch den Verfasser zusammengestellt werden. Bei Literaturzitaten ist die Angabe des Anfangsbuchstabens des Autor-Vornamens sowie die Jahreszahl erwünscht.

Manuskripte erbeten an Herrn Prof. Dr. Bodenstein, bzw. Herrn Prof. Dr. Simon, Berlin NW 7, Bunsenstr. 1 oder Herrn Prof. Dr. Joos, Jena, Kaiser Wilhelm-Straße 7a.

Der lichtelektrische Effekt des Aluminiums und der Legierungen des Aluminiums mit Quecksilber.

Von

H. Gerding.

(Mit 8 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 31. 7. 30.)

Lichtelektrische Messungen an Aluminium und Aluminiumamalgamen mit 0·06, 0·26 und 0·38 % *Hg* geben das Resultat, dass die lichtelektrische Empfindlichkeit beim Schaben im Vakuum stark zunimmt, wobei sich die Grenzwellenlänge nach dem Rot verschiebt, und dass die Empfindlichkeit im Vakuum, schneller in verdünnter Luft, abnimmt unter Verschiebung der Grenzwellenlänge nach kürzeren Wellen. Diese lichtelektrische „Ermüdung" wird durch Luft(Sauerstoff)adsorption gedeutet. Die Erhöhung der Austrittarbeit wird durch das negative Kontaktpotential verursacht, das Sauerstoff gegen das unterliegende Metall besitzt. Maximalwerte der Empfindlichkeit bei fortgesetzter Schabung im Vakuum erhalten, sind für die Amalgame mit 0·38 % und 0·26 % *Hg* grösser als für ein Amalgam mit 0·06 *Hg* oder reines Aluminium. Die Amalgame und Aluminium zeigen also einen metallischen Unterschied.

Einleitung.

Die Erscheinungen der Passivität von Metallen wie Eisen, Chrom usw. haben schon während vieler Jahre das Interesse von mehreren Forschern rege erhalten, ohne dass es gelungen ist, in den theoretischen Erklärungen Übereinstimmung zu erhalten. Einerseits werden die genannten Erscheinungen, wie bekannt, erklärt mit Hilfe der sogenannten Oxydhauttheorie, worin die Passivität eines Metalls der Anwesenheit einer edlen Deckschicht auf dem an sich selbst unedlen, also aktiven Metall zugeschrieben wird, während andererseits der Unterschied zwischen dem aktiven und passiven Zustand desselben Metalls zurückgeführt wird auf einen Unterschied in der Metallphase selbst[1]). Es ist schwierig, ja oft beinahe unmöglich, den passiven und aktiven Zustand desselben Metalls in gut definierter Form zu bekommen und während der Untersuchungen zu erhalten. Einer der beiden Zustände ist im allgemeinen metastabil und kann dann nur untersucht werden, ohne dass es möglich ist, das Metall vorher von oberflächlichen Verunreinigungen durch Glühen zu befreien. Das aktive

[1]) Siehe z. B. H. Gerding und A. Karssen, Z. Elektrochem. **31**, 135 bis 143. 1925. E. Baars, Handb. d. Physik, Bd. **13**, Kap. 14 z. B. S. 623 bis 627. 1928.

oder passive Eisen, das man nach kathodischer bzw. anodischer Polarisation von gewöhnlichem Eisen in geeigneten Lösungen erhält, ist mit Wasserstoff bzw. Sauerstoff beladen und man kann nicht diese Gase durch Glühen vertreiben, ohne dass ein Übergang von dem metastabilen passiven Zustand in den aktiven Zustand des Eisens stattfindet.

Bei dem Metall Aluminium hat man auch Erscheinungen, die an diejenigen erinnern, welche man bei passivierbaren Metallen wie Eisen, Chrom usw. in verschiedenen Lösungen findet. Bringt man das Aluminium in eine Lösung von Aluminiumchlorid in Wasser mit kleinen Quantitäten Salzsäure oder Natronlauge, so findet man, dass bei einer Wasserstoffionenkonzentration von 10^{0} bis 10^{-8} keine Wasserstoffentwicklung an dem Aluminium stattfindet und dass die Potentiale schwach negative Werte besitzen[1]). Ist die Wasserstoffionenkonzentration grösser als 10^{0} oder kleiner als 10^{-8}, dann hat man viel negativere Potentiale und an dem Metall findet nun eine lebhafte Wasserstoffentwicklung statt. Die Aluminiumamalgame haben in allen obengenannten Lösungen stets negativere Potentiale als Aluminium, auch wenn sie nicht weniger als 0·3 Atomproz. Quecksilber enthalten[2]). Während das gewöhnliche Aluminium also in den meisten Fällen passiv ist, sind die Amalgame des Aluminiums stets sehr aktiv.

Auch beim Aluminium und bei seinen Amalgamen hat man diesen Unterschied durch die Annahme erklären wollen, dass das gewöhnliche Aluminium mit einer Oxydhaut bedeckt ist, die das an sich aktive Metall passiv macht, während bei den Amalgamen keine Oxydhaut anwesend ist. Auch hier haben wir also dieselben Meinungsunterschiede wie bei den Theorien der Passivität von Eisen und verwandten Metallen, da andererseits von A. Smits[3]) angenommen wird, dass der Unterschied zwischen Aluminium und seinen Amalgamen in den Metallphasen gesucht werden muss, also nicht der Anwesenheit einer edlen Oxydhaut auf dem aktiven Aluminium zuzuschreiben ist.

Die Möglichkeit für die Auffindung eines experimentellen Unterschiedes zwischen beiden Theorien liegt beim Aluminium und seinen Amalgamen viel günstiger als bei Eisen, Chrom und dergleichen Metallen. Es ist ja möglich, Aluminium und die Legierungen von Alu-

[1]) A. Smits, Z. Elektrochem. **30**, 430. 1924. [2]) C. J. de Gruyter, Diss. Amsterdam 1925, S. 27 und 28. An der Luft oxydieren die Aluminiumamalgame sich stark im Gegensatz zum Aluminium. [3]) A. Smits, Die Theorie der Allotropie.

minium mit Quecksilber auf hohe Temperaturen zu erhitzen[1]), ohne dass man dabei eine Änderung zu befürchten hat, wie diese beim passiven Eisen sicher stattfindet. Auch kann man das Aluminium und die Legierungen nach dem Glühen im Hochvakuum sofort untersuchen, ohne dass es notwendig ist, das Metall durch Tauchen in eine Flüssigkeit zu „passivieren" oder „aktivieren", wie das beim Eisen stets geschehen muss[2]). Eine Verunreinigung durch absorbierte Gas- oder Flüssigkeitsmoleküle, die einen grossen Einfluss auf viele physikalische Messungen ausüben können, wird dadurch vermieden.

Der lichtelektrische Effekt eines Metalls ist empfindlich für Konstitutionsänderungen des Metalls, was sich äussert in einer Änderung in den Elektronenströmen und einer Verschiebung der Grenzwellenlänge des Metalls. So hat A. Goetz in schönen Untersuchungen bewiesen, dass flüssiges Zinn und die γ- und β-Zinnmodifikationen eine verschiedene Grenzwellenlänge besitzen. Es stellte sich heraus, dass die langsame Umsetzung von γ- in β-Zinn mittels lichtelektrischer Messungen zu verfolgen war[3]).

Wir haben nun lichtelektrische Messungen an reinem Aluminium und an Aluminium-Quecksilberlegierungen mit 0·06, 0·26 und 0·38 Atomproz. Quecksilber ausgeführt, um einen eventuell vorhandenen Unterschied zwischen dem reinen Metall und seinen Legierungen aufdecken zu können.

Kapitel 1.

1. Literaturübersicht.

Man hat schon vorher versucht, mit Hilfe von lichtelektrischen Effekten Aufklärung über die passiven und aktiven Zustände eines Metalls zu erhalten. So hat H. S. Allen den Elektronenstrom gemessen, der bei Belichtung von aktivem und passivem Eisen mit dem ungetrennten Lichte einer Quecksilberbogenlampe[4]) auftritt. Das passive Eisen bekommt er durch Eintauchen des reinen Eisens in eine gesättigte Lösung von Kaliumbichromat in Wasser. Auch hat er den Einfluss von kathodischer oder anodischer Polarisation studiert. Hat

[1]) Die Legierungen werden bereitet durch Zusammenschmelzen von Aluminium und Quecksilber in zugeschmolzenen, luftleeren Röhren. [2]) Vgl. z. B. das Passivieren von Eisen durch Tauchen in konzentrierte Salpetersäure. [3]) A. Goetz, Z. Physik **53**, 494 bis 525. 1928. Physic. Rev. **33**, 373 bis 385. 1929. Auch A. B. Cardwell (Pr. Nat. Acad. Washington **15**, 544 bis 551. 1929) hat Phasenänderungen mittels lichtelektrischer Messungen nachweisen können. [4]) H. S. Allen, Pr. Roy. Soc. **88**, 70 bis 74. 1913.

das gewöhnliche Eisen, das an der Luft gelegen hat, eine Aktivität von 60 Einheiten[1]), so ist diese nach kathodischer Polarisation 80 und nach anodischer Polarisation 4 geworden. ALLEN hat also nicht die spektrale Empfindlichkeit gemessen und auch die Grenzwellenlängen sind unbekannt. Man darf sicherlich aus den genannten Zahlen nicht folgern, dass ein Unterschied zwischen dem passiven und dem aktiven Zustand des Eisenmetalls besteht, denn wenn man ein Metall kathodisch polarisiert, wird zu gleicher Zeit Wasserstoff abgeschieden und ebenso findet bei anodischer Polarisation eine Abscheidung von Sauerstoff statt. Es ändert sich nichts dadurch, dass die Platte nach der Polarisation abgewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet wird, denn die adsorbierten Gasmoleküle werden damit nicht vertrieben. Es ist eine allgemein festgestellte Tatsache, dass Gase einen grossen Einfluss auf den photoelektrischen Effekt einer Substanz ausüben. Sauerstoff hat dabei eine Abnahme des Elektronenstroms zur Folge, während Wasserstoff sowohl bei dem photoelektrischen Effekt wie auch bei der thermischen Elektronenemission eine Zunahme der Elektronenemission verursacht[2]). Man kann aus lichtelektrischen Untersuchungen nur dann Schlüsse ziehen, wenn es gelungen ist, die zu untersuchenden Elektroden durch Erhitzen oder in anderer Weise von anhängenden Gasschichten zu befreien. Und leider ist das bei Eisen und Chrom nicht für die beiden Zustände möglich.

Eine neuere Untersuchung von E. BECKER und H. HILBERG[3]) über die photoelektrischen Eigenschaften von passiviertem und aktiviertem Eisen und Chrom lässt ebensowenig wie die ALLENsche Untersuchung einen sicheren Schluss zu, wie sie auch selbst betonen.

Für die geplante Untersuchung wurden die Amalgame durch Zusammenschmelzen von gewogenen Mengen Aluminium und Quecksilber im Hochvakuum (bei 700°) bereitet. Auch das Aluminium wird bei dieser Temperatur im Vakuum umgeschmolzen[4]). Für diese, zum

---

[1]) Die Aktivität ist in willkürlichen Einheiten angegeben. [2]) Für den Einfluss von Gasen auf den photoelektrischen Effekt siehe z. B. B. GUDDEN, Lichtelektrische Erscheinungen, 1928 (Struktur der Materie, Bd. 8, S. 54 und folgende). W. HALLWACHS, Handb. d. Radiologie, Bd. 3, S. 245 bis 618. 1916. H. S. ALLEN, Photoelectricity (1925, 2. Aufl.). Für Beeinflussung der thermischen Emission siehe z. B. O. W. RICHARDSON, The Emission of Electricity from hot Bodies 1921. [3]) E. BECKER und H. HILBERG, Z. Elektrochem. **31**, 31 bis 41. 1925. [4]) Ein Unterschied zwischen umgeschmolzenem und nicht kurz vorher umgeschmolzenem Aluminium wurde nicht gefunden.

Teil vergleichenden Untersuchungen ist es noch ein grosser Vorteil, dass die Amalgame für mehr als 99·7 % aus derselben Grundsubstanz, nämlich aus Aluminium aufgebaut sind.

2. Das Prinzip der Messmethode.

Nach dem Gesetz von EINSTEIN ist die Maximalenergie, womit ein Elektron die Oberfläche eines Metalls verlässt, wenn das Metall mit dem Licht einer Frequenz ν bestrahlt wird, gegeben durch: $\frac{1}{2} m v^2 = h\nu - P$, worin h die Konstante von PLANCK ist und P die sogenannte Austrittsarbeit bedeutet[1]). Wird mit Licht kleinerer Frequenz bestrahlt, dann muss die maximale kinetische Energie auch abnehmen, bis endlich für eine bestimmte Frequenz ν_0, die Energie $h\nu_0$ gleich P ist, also $\frac{1}{2} m v^2 = 0$ wird. Die mit der Frequenz ν_0 übereinstimmende Wellenlänge λ_0 nennt man die Grenzwellenlänge.

Die Arbeit P und also auch die Grenzwellenlänge λ_0 hängen zusammen mit der Ionisationsspannung des gasförmigen Metallatoms. Ist diese grösser, so wird im allgemeinen auch die Austrittsarbeit P und also auch λ_0 grösser[2]). Die Grenzwellenlänge ist wenigstens zum Teil ein Mass für den chemischen Charakter eines Metalls.

Die Grenzwellenlänge kann in verschiedenen Weisen bestimmt werden.

A. Durch die Messung der maximalen kinetischen Energie der Elektronen, wenn das Metall mit monochromatischem Licht verschiedener Frequenz bestrahlt wird. Eine Kurve von $\frac{1}{2} m v^2$ gegen ν gibt die Grenzfrequenz bei Extrapolation der Kurve bis zur ν-Achse[3]).

B. Bei Bestrahlung mit verschiedenen Wellenlängen, wobei nach der grössten Wellenlänge gesucht wird, die noch eine Aufladung verursacht. Die Empfindlichkeit wird stark beeinträchtigt von der Distanz

---

[1]) Für einen experimentellen Beweis der EINSTEINschen Gleichung siehe R. A. MILLIKAN, Physic. Rev. **7**, 355 bis 386. 1916. P. LUKIRSKY und S. PRILEZAEV, Z. Physik **49**, 236 bis 258. 1928. [2]) B. GUDDEN, Lichtelektrische Erscheinungen, Tabelle S. 40. [3]) Die wichtigsten Messungen mit dieser Methode sind gemacht worden von O. W. RICHARDSON und K. T. COMPTON (Phil. Mag. **24**, 575. 1912). Sie haben aber keine Kontaktpotentialkorrektur angebracht. R. A. MILLIKAN, Physic. Rev. **7**, 355 bis 388. 1916. Kontaktpotentiale werden wohl bestimmt. Das elektrische Gegenspannungsfeld ist aber nicht ganz radial. P. LUKIRSKY und S. PRILEZAEV, Z. Physik **49**, 236 bis 258. 1928. Korrektur für die Kontaktpotentiale. Das Feld ist radial (sphärischer Kondensator).

der Spektrallinien in der verwendeten Lampe. Es ist unbedingt notwendig, dass kein diffus zerstreutes Licht kleinerer Wellenlänge anwesend ist.

C. Man misst die Quantität Elektrizität, die pro Einheit eingestrahlten (adsorbierten) Lichtes frei gemacht wird. Wird der Quotient Elektronenstrom geteilt durch Lichtintensität, graphisch dargestellt gegen λ, dann findet man die λ_0 durch Extrapolation dieser Kurve bis zur Wellenlängenachse.

In unserer Untersuchung haben wir die unter C. genannte Methode verwendet.

3. Beschreibung der gebrauchten lichtelektrischen Zelle[1]).

Eine Kugel aus Glas hat fünf angeschmolzene Röhren *I* bis *V* (siehe Fig. 1).

Auf das Rohr *I* ist eine planparallele Quarzplatte *K* von 1 mm Dicke aufgekittet. Das Rohr *V* ist mit den Pumpen (dreistufige Queck-

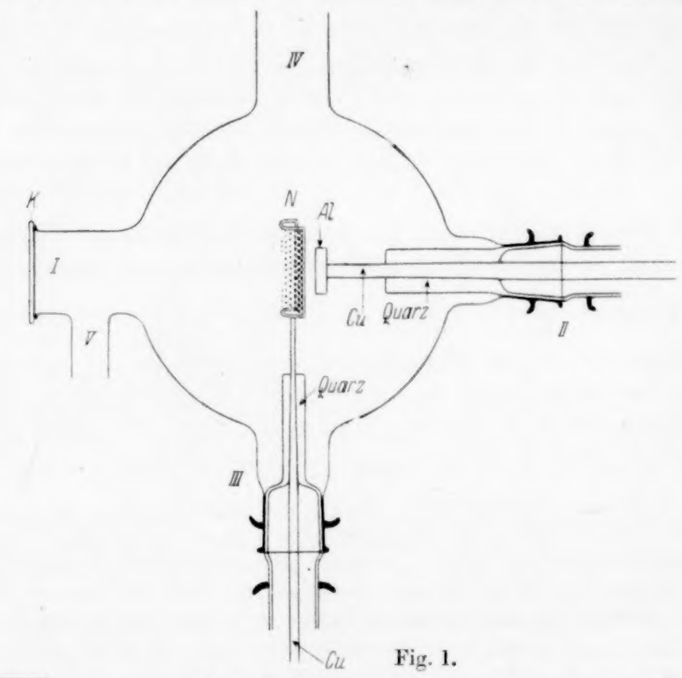


Fig. 1.

[1]) Für weitere Einzelheiten der gebrauchten Apparatur siehe H. Gerding, Onderzoekingen over het electrochemisch en lichtelectrisch gedrag van aluminium en aluminium-amalgamen. Diss. Amsterdam 1930.

silberdampfstrahlpumpe mit vorgestalteter GAEDE-Kapselpumpe) verbunden mittels eines weiten Rohres (40 mm), das noch ein U-Rohr gekühlt mit flüssiger Luft enthält.

Das Rohr *II* enthält einen Schliff aus Quarz. In diesem ist ein Rohr aus Kupfer eingeschliffen, das an der einen Seite mit einem Elektrometer verbunden ist und auf das an der anderen Seite (in der Kugel) das zu untersuchende Stück Aluminium (oder Aluminiumamalgam) geschraubt wird. Da Quarz einer der besten Isolatoren ist, ist es möglich, durch das eingeschliffene Kupferrohr kleine Quantitäten Elektrizität nach einem Elektrometer abzuführen.

Das Rohr *III* enthält ebenfalls einen Quarzschliff mit eingeschliffenem Kupferrohr, woran ein oxydiertes Kupfernetz befestigt ist, das während der Messungen ein genügend hohes positives Potential besitzt.

Wird das Aluminium oder ein anderes Metall nun (durch K) mit einer wirksamen Wellenlänge bestrahlt, so werden Elektronen losgelöst, die sofort von dem positiven Netz N fortgezogen werden. Mit dem Elektrometer, das mit dem Aluminium verbunden ist, wird dann die positive Aufladungsgeschwindigkeit des Aluminiums gemessen.

Die Beleuchtungseinrichtung besteht aus einer Quarz-Quecksilberlampe von HERAEUS, einem Quarzmonochromator von A. HILGER und einer Quarzkondensorlinse, die den letzten Spalt des Monochromators scharf auf der zu untersuchenden Elektrode abbildet, wobei das Licht durch eine schmale Öffnung des Kupfernetzes N (Fig. 1) geht. Die Spaltweiten betragen im allgemeinen $^1/_4$ mm, werden aber bei der Beleuchtung mit den grössten Wellenlängen auf 0·15 mm oder weniger vermindert.

Die Intensitätsmessungen des monochromatischen Lichtes werden ausgeführt mit Hilfe einer Thermosäule (Widerstand 11·8 Ohm), die zu dem Monochromator gehört, und mit einem empfindlichen Galvanometer von ZERNIKE, dessen Spule einen Widerstand von 10 Ohm besitzt. Die auftretenden Ausschläge sind so klein, dass sie nur während der Nacht mit genügender Sicherheit bestimmt werden können[1])[2]).

---

[1]) Die Empfindlichkeit der Apparatur gestattet nur die Intensitäten der stärksten Linien des Quecksilberspektrums zu messen. [2]) Intensitätsmessungen an Quarz-Quecksilberlampen sind unter anderem ausgeführt von L. REEVE, J. physical Chem. **29**, 39 bis 57. 1925. R. G. FRANKLIN, R. E. W. MADDISON und L. REEVE, J. physical Chem. **29**, 713 bis 726. 1925. R. G. FRANKLIN, R. E. W. MADDISON, L. REEVE und P. W. CUNLIFFE, J. physical Chem. **30**, 1427 bis 1431. 1926. R. SUHRMANN, Z. Physik **33**, 63 bis 84. 1925. WM. T. ANDERSON und L. F. BIRD, Physic. Rev. **32**, 293 bis 297. 1928. E. O. HULBURT, Physic. Rev. **32**, 593 bis 599. 1928.

Die ganze lichtelektrische Zelle (ausgenommen die planparallele Quarzplatte) ist mit geerdetem Stanniol bekleidet, die Zuleitungen zu dem Elektrometer sind in gewöhnlicher Weise elektrostatisch abgeschirmt. Das benutzte Quadrantenelektrometer von COMPTON befindet sich mit einem Schalter in einem geerdeten, metallischen Kasten, worin nur an der Vorderseite zwei Öffnungen gemacht sind für das einfallende und das vom Elektrometerspiegel zurückgeworfene Licht. Die zu untersuchende Elektrode wird mit dem isolierten Quadrantenpaar verbunden, während das andere Quadrantenpaar geerdet ist. Die Nadelspannung beträgt im allgemeinen 80 Volt, die Empfindlichkeit des Elektrometers ist dann ungefähr 1800 mm/Volt für eine Skala, die auf 100 cm Abstand vor dem Elektrometer steht. Eine einfache Potentiometeraufstellung gestattet die Empfindlichkeit des Elektrometers schnell zu bestimmen[1]). Der lichtelektrische Elektronenstrom wird angegeben in Sekunden Aufladungszeit für eine bestimmte Strecke, z. B. 30 cm der Skala. Wenn man mit schwachen Strömen zu tun hat, wie sie vorkommen bei Beleuchtung mit Spektrallinien, die in der Nähe der Grenzwellenlänge gelegen sind oder die eine schwache Intensität besitzen, wird die Aufladung in einer bestimmten Zeit gemessen[2])[3]).

Für reproduzierbare photoelektrische Untersuchungen an Metallen ist es sehr notwendig, die Metalle im Hochvakuum zu reinigen. Im allgemeinen sind dafür drei verschiedene Methoden zu gebrauchen. Man kann nämlich:

a) das Metall im Vakuum destillieren, so dass man für jede Serie von Messungen eine neue Oberfläche nehmen kann[4]),

b) das Metall ausglühen, sei es durch Erwärmung mittels elektrischen Stromes[5]), sei es durch Erhitzung mittels Elektronenbeschiessung[6]),

c) das Metall einer mechanischen Reinigung der Oberfläche unterwerfen, z. B. durch Schaben. In dem zu untersuchenden Fall des Photo-

---

[1]) Siehe noch die genannte Dissertation, S. 112. [2]) Die sogenannte Selbstaufladung des Elektrometers war stets sehr gering. Sie betrug nicht mehr als 0·0002 Volt pro Minute, während G. SCHULZE in dem Handbuch der Physik, Bd. 16 angibt, dass die höchst zulässige Selbstaufladung 0·01 Volt pro Minute beträgt. [3]) Als Isoliermateriale wurden Quarz oder Ebonit verwendet, welches letztes präpariert wird in der Weise, wie es bei F. KOHLRAUSCH (Lehrbuch der praktischen Physik, 15. Aufl., 1927, S. 589) angegeben ist. [4]) Siehe z. B. R. POHL und P. PRINGSHEIM, Verh. Dtsch. physikal. Ges. **14**, 506 bis 507. 1912. [5]) Z. B. R. SUHRMANN, Z. Physik **33**, 63 bis 84. 1925. LEE A. DUBRIDGE, Physic. Rev. **29**, 451 bis 465. 1927. **31**, 236 bis 243. 1928. [6]) Allgemein üblich in der Technik, wenn man Metalle zu entgasen hat.

effektes von Aluminium und von Aluminium-Quecksilberlegierungen kann nur die unter c) genannte Methode gebraucht werden, denn es ist nicht möglich, durch Destillation im Vakuum[1]) ein homogenes Amalgam von einer bestimmten, bekannten Konzentration zu bekommen. Auch Erhitzung eines Amalgams macht grosse Schwierigkeit, denn es ist sehr wahrscheinlich, dass dabei oberflächliche Konzentrationsänderungen stattfinden.

Die Reinigung der Elektrodenoberflächen gelingt aber sehr gut mit einer Schabeinrichtung, die wie folgt konstruiert ist.

In dem Rohr *IV* der gläsernen Kugel (siehe Fig. 1) befindet sich ein Quarzschliff, in den wieder ein Rohr aus Kupfer eingeschliffen ist. Dieses Rohr trägt nun die eigentliche Schabeinrichtung, die in Fig. 2 abgebildet ist.

Das Stück Weicheisen *Y* (Fig. 2) wird von zwei Stahlfedern V_1 und V_2 an seiner Stelle gehalten. An dem Eisen ist ein Kupferstab *ABCDE* befestigt, der an seinem unteren Ende ein Stück Carborund trägt. Um das Rohr *IV* (Fig. 1) wird nun eine Drahtspule gebracht, mit der Oberseite zur Höhe von *A* (Fig. 2). Wird nun durch die Spule ein Strom von ungefähr 1 Amp. geschickt, dann wird das Stück Weicheisen durch die magnetische Wirkung des Stromes nach unten gezogen, wobei sich der Stab *ABCDE* mit bewegt. Die Abmessungen des Schabers und die Stelle des Aluminiums sind nun so gewählt, dass das Carborund bei der genannten Bewegung über die Oberfläche des Aluminiums gleitet. Es ist mit dieser Apparatur möglich, das Aluminium in kürzester Zeit sehr viele Male zu schaben. Ich konnte unmittelbar nach dem Schaben mit der Messung anfangen. Eine Störung, verursacht durch das Entstehen von Reibungselektrizität, besteht also nicht.

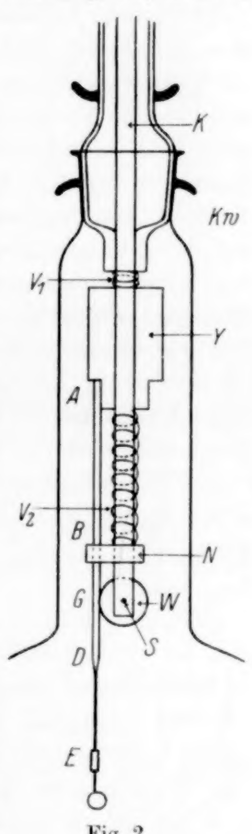


Fig. 2.

Wie aus den mitzuteilenden Resultaten folgt, übt das Schaben einen sehr merklichen Einfluss auf den lichtelektrischen Effekt aus.

[1]) Für Aluminium sind die unter a) und b) genannten Methoden sehr gut zu verwenden.

Es stellte sich dabei heraus, dass das Schaben in der Tat imstande ist, oberflächliche Gasschichten zu entfernen. Es ist dann immer noch die Frage, inwieweit das Nichtentgasen des Metallinnern einen Einfluss auf die Messresultate ausübt. Die Elektroden, sowohl Aluminium wie auch die Amalgame, sind wohl im Hochvakuum auf 700° erhitzt, aber nicht in dem Apparat selbst. Es ist also nicht ganz ausgeschlossen, dass noch in den Elektroden anwesende Gasmengen einen Einfluss auf die Grenzwellenlänge usw. haben. Die gestellte Aufgabe war das Vergleichen des Photoeffekts des Aluminiums und der Aluminiumamalgame. Es ist nun sehr unwahrscheinlich, dass man im reinen Aluminium und in einem Amalgam, das zu 99·7 % aus Aluminium besteht, merklich verschiedene Mengen von Gasen im Metallinnern anzunehmen hat. Vergleichende Messungen können sicherlich ausgeführt werden. Abgesehen davon ist es noch die Frage, ob eventuell im Metall anwesende Gase einen Einfluss auf die photoelektrischen Eigenschaften des Aluminiums und der Legierungen ausüben[1]). Bei vielen Metallen ist ein solcher Einfluss unzweifelhaft bemerkt worden. Aber gerade beim Aluminium findet man Andeutungen, dass gelöste Gase (wenn sie anwesend sind) den lichtelektrischen Effekt nicht beeinflussen. So hat E. RUDBERG[2]) gezeigt, dass das Entgasen der Metalle Aluminium, Silber, Kupfer und Kohlenstoff nur einen Einfluss hatte auf den photoelektrischen Effekt[3]) von *Ag*, *Cu* und *C*, also nicht bei *Al*.

Kapitel II.

Die Messresultate an Aluminium.

1. Messungen an schon vor längerer Zeit umgeschmolzenem Aluminium.

Das Aluminium wird durch Abdrehen in eine passende Form gebracht und dann so weit auf das Kupferrohr (in das Rohr *II* von Fig. 1) geschraubt, dass das Schaben leicht stattfinden kann. Dann wird der Schliff mit dem Aluminium noch einmal abgenommen, das Aluminium gefeilt und schnell in die Kugel hineingebracht. Die Luft wird dann schnellstens aus der Kugel weggesogen und die Messungen fangen an. Die Tabelle 1 gibt die Ziffern einiger Aufladungen des an der Luft gefeilten, aber noch nicht im Vakuum geschabten Aluminiums an.

[1]) An der Oberfläche angelagerte Gase üben einen grossen Einfluss aus, aber es war mittels Schabens möglich, diese Gashäute zu entfernen. [2]) E. RUDBERG, Pr. Roy. Soc. (A) **120**, 385 bis 422. 1928. [3]) Bei ihm gemessen bei Bestrahlung mit Röntgenstrahlen.

Tabelle 1. Netzpotential 50 Volt, Lampe 150 Watt (70 Volt, 2·15 Amp.), Elektrometer 1681 mm/Volt.

λ [1]	Ausschlag [2]
2378	30
2399·6	29·9
2447	8·7
2536	209·3
2653	47·5
2753	3·8
2803	6·4
2893·6	2·5
2925	0·9
2967	3·7
3126	3·3
3131·7	3·5

Tabelle 2. Aluminium bestrahlt mit λ 2536.

Zeit	Anzahl der Schabungen	Aufladungszeit
0	3	20·2
24 Min.	3	18·6
28 „	3	13·7
33 „	6	10·9
37 „	5	9·4
41 „	3	8·7
43 „	3	8·8
47 „	3	8·2
49 „	3	8·0
78 „	—	10·1
104 „	—	10·4
131 „	—	10·8
152 „	—	11·0

Tabelle 2 gibt den Einfluss von wenig Schabungen des Aluminiums auf die Aufladungszeit des Elektrometers [3]).

Aus der Tabelle 2 sieht man also, dass der Elektronenstrom nach den Schabungen zugenommen hat und dass die lichtelektrische Empfindlichkeit abnimmt, wenn das Metall im Hochvakuum bleibt.

2. Messungen an im Vakuum umgeschmolzenen Aluminium.

In der Tabelle 3 sind die Aufladungen angegeben für eine 20mal geschabte Aluminiumoberfläche.

Tabelle 3.

λ	Ausschlag	λ	Ausschlag
1942	—	2653	19·7 cm
2054	—	2699·7	2·6 „
2225	1·1 cm	2753	2·0 „
2260	1·5 „	2803·5	3·8 „
2378	4·5 „	2893·6	2·4 „
2399·6	4·3 „	2925	0·8 „
2447	1·5 „	2967	6·3 „
2464	2·8 „	3022	5·1 „
2482	9·7 „	3126	14·7 „
2536	100·6 „	3131·7	9·5 „
2576	3·8 „	3341·5	0·3 „

Tabelle 4.
Abnahme der Empfindlichkeit für Aluminium im Vakuum (bestrahlt mit λ 2536).

Zeit nach dem Schaben	Ausschlag
1 Min.	126·6 cm
6 „	115·8 „
10 „	113·4 „
70 „	100·5 „
142 „	97·2 „

1) Die λ ist die Wellenlänge in Å angegeben. 2) Ausschlag bedeutet auch in den folgenden Tabellen den Ausschlag des Elektrometers über eine feste Skala, angegeben in Zentimetern während 3 Minuten. 3) Die Aufladungszeit ist angegeben als die Zeit in Sekunden, nötig für das Zurücklegen einer Strecke von 30 cm über die Skala.

Die Abnahme der Empfindlichkeit des geschabten Aluminiums im Vakuum ist in Tabelle 4 und ebenfalls in Fig. 3 angegeben.

Die nachstehenden Tabellen 5 bis 8 beziehen sich auf die Abnahme der lichtelektrischen Empfindlichkeit von poliertem Aluminium im Vakuum.

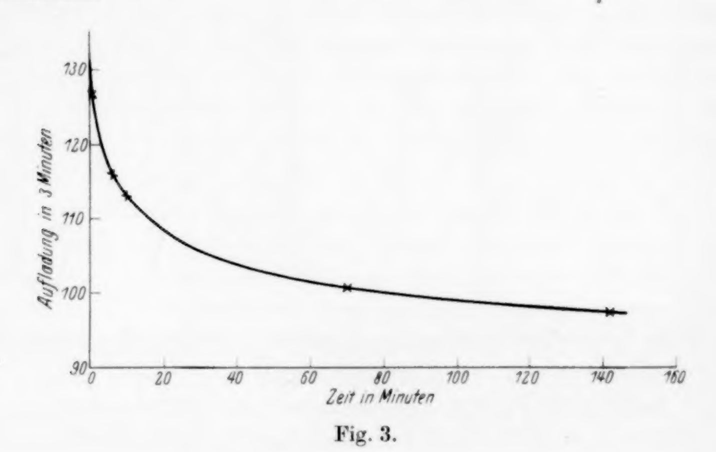


Fig. 3.

Tabelle 5. Aluminium bestrahlt mit λ 2536.

Zeit	Ausschlag	Zeit	Ausschlag
7 Min.	346 cm	9 Std. 20 Min.	250 cm
30 ,,	307 ,,	53 ,, 30 ,,	226 ,,
2 Std.	284 ,,	147 ,,	204 ,,
2 ,, 40 Min.	273 ,,	156 ,,	201 ,,
4 ,, 15 ,,	266 ,,	197 ,,	196 ,,
5 ,, 30 ,,	262 ,,	290 ,,	182 ,,

Tabelle 6. Aluminium bestrahlt mit λ 2653.

Zeit	Ausschlag
2½ Std.	69·7 cm
5½ ,,	63·3 ,,
10 ,,	58·7 ,,
54 ,,	54·3 ,,
147 ,,	47·5 ,,

Tabelle 7. Aluminium bestrahlt mit λ 3126.

Zeit	Ausschlag
11 Min.	78·3 cm
2½ Std.	55·1 ,,
5½ ,,	48 ,,
10 ,,	42·8 ,,
53½ ,,	33·7 ,,
147 ,,	26·4 ,,

In der Tabelle 8 sind zur besseren Übersicht noch die Quotienten der „Empfindlichkeiten“ nach verschiedenen Zeiten dargestellt.

Tabelle 8.

λ	Verhalten der Empfindlichkeiten nach		
	$2^1/_2$: 10 Std.	10 : $53^1/_2$ Std.	$53^1/_2$: 147 Std.
2536	1·08	1·10	1·11
2653	1·19	1·08	1·14
3022·5	1·25	1·15	1·27
3126	1·29	1·27	1·28

Man sieht hieraus, dass die „Empfindlichkeit" des Aluminiums beim Stehen im Vakuum abnimmt und dass die relative Abnahme am grössten ist für die grössten Wellenlängen (Tabelle 8).

3. Der Einfluss des Schabens und der des Zulassens von Luft auf den photoelektrischen Effekt des Aluminiums.

Aus weiteren Experimenten mit verschieden vorbehandeltem Metall folgt, dass der Elektronenstrom stark abhängig ist von der Vorgeschichte des Metalls. Die Elektronenströme sind grösser wenn — wie aus der Vorbehandlung zu folgen ist — die Oberfläche reiner ist. Wird also ein abgedrehtes Stück Aluminium im Hochvakuum geschabt, so ist eine Zunahme der Elektronenströme zu erwarten, welches durch die Experimente völlig bestätigt wurde. Ebenfalls hat sich herausgestellt, dass die Erscheinung der sogenannten lichtelektrischen Ermüdung auch an geschabten Oberflächen auftritt, und dass diese Erscheinung in stärkerem Masse zutage tritt, wenn man ein wenig Luft in den Apparat zutreten lässt.

In der Tabelle 9 sind die Aufladungen angegeben, die sich auf eine abgedrehte Oberfläche beziehen, zu der man Luft hat zutreten lassen.

Tabelle 9.

λ	Ausschlag des Elektrometers			
	A	B	C	D
2536	1225 cm	575 cm	550 cm	454 cm
2653	365 „	136·5 „	126·8 „	108·7 „
3022·5	179 „	34·8 „	30·9 „	22·2 „
3126	425 „	65·1 „	61·2 „	35·5 „
3341·5	29·2 „	1·05 „	1·1 „	0·7 „
3650	13·3 „	0·35 „	—	—

A. Aluminiumoberfläche vor dem Zutreten von Luft. — B. Das Metall ist während 1 Stunde mit verdünnter Luft in Kontakt gewesen, und dann ist die Luft wieder fortgepumpt. — C. Das Aluminium hat 20 weitere Stunden im Vakuum gestanden. — D. Noch 72 Stunden im Vakuum gestanden.

Tabelle 10 gibt den Quotienten der Empfindlichkeiten der Oberflächen vor und nach dem Zutreten der Luft (siehe auch Tabelle 9, A und B).

Tabelle 10.

	A : B
2378	2·04
2536	2·16
2653	2·68
3022	5·13
3126	6·54
3341·5	27·8
3650	38·0

Man sieht hieraus, dass Luft einen Einfluss auf die lichtelektrischen Ströme ausübt, der zu vergleichen ist mit der Erscheinung der lichtelektrischen Ermüdung im Hochvakuum. Der Unterschied ist nur, dass die Abnahme der lichtelektrischen Empfindlichkeit in verdünnter Luft viel schneller stattfindet.

Tabelle 10 gibt deutlich an, dass die Empfindlichkeit für die grösseren Wellenlängen am stärksten zurückgeht.

Wie bereits bemerkt ist zu erwarten, dass die Empfindlichkeit durch Schaben der Oberfläche stark gesteigert wird. In den folgenden Experimenten ist in kürzester Zeit so viele Male geschabt worden (mit kleinen Zeitzwischenräumen für die Messungen), bis endlich ein Grenzwert der Aufladungen für die verschiedenen Wellenlängen erreicht war. Die Zunahme der Ausschläge ist aus untenstehender Tabelle 11 zu entnehmen. Man sieht, dass sie bei Bestrahlung mit den verschiedenen Wellenlängen einem Grenzwert zustreben, wenn die Oberfläche sehr viele Male gereinigt ist.

Tabelle 11.

λ	Ausschlag des Elektrometers				
	I	II	III	IV	V
2378	49·1 cm	62·6 cm	84·9 cm	95·4 cm	102 cm
2536	658 „	982 „	1385 „	1460 „	1550 „
2653	164 „	281 „	440 „	495 „	590 „
3022·5	45 „	—	357 „	425 „	460 „
3126	106 „	500 „	982 „	1200 „	1300 „
3341·5	2·1 „	19·3 „	54·5 „	67 „	73 „
3650	0·5 „	46 „	500 „	600 „	630 „
4047	—	0·6 „	5·1 „	8·7 „	10 „
4358	—	—	—	—	0·5 „

I. Polierte Oberfläche. — II. 50 mal geschabt. — III. Wiederum 50 mal. — IV. Nochmals 50 mal. — V. Von neuem 100 mal geschabt.

Das Wichtige ist, dass verschiedene Aluminiumproben bei diesen Experimenten durchaus dieselben Resultate geben, so dass offenbar der Effekt an der reinen Aluminiumoberfläche gemessen wird.

Tabelle 12 (vgl. Tabelle 11). Einfluss des Schabens auf die Empfindlichkeit des Aluminiums.

λ	Verhältnis der Empfindlichkeiten		
	II : I	III : I	V : I
2378	1·27	1·73	2·08
2536	1·49	2·10	2·35
2653	1·71	2·68	3·6
3022·5	—	—	10·2
3126	4·71	9·26	12·3
3341·5	9·2	26	34·8
3650	92	1000	1260
4047	—	—	—

Man sieht aus Tabelle 12, dass der Einfluss des Schabens auf die Elektronenströme, die man mit den längeren Wellenlängen (z. B. mit 3650) bekommt, enorm gross ist.

Auch zeigt es sich aus dieser Tabelle, dass die ersten 50 Schabungen des Aluminiums den grössten Einfluss ausüben und aus Tabelle 11 lässt sich folgern, dass die noch wirksamen Wellenlängen nach dem Schaben mehr nach Rot verschoben sind.

Einige Messungen mit Wellenlängen grösser als 4358 (Tabelle 11, V) gaben bei schmalen Spalten die folgenden Resultate:

λ	Ausschlag
4358	0·3 cm
4916	0·15 „
5461	0·2 „
5769·6	0

Hieraus folgt, dass die Grenzwellenlänge wahrscheinlich etwas grösser als 5461 und kleiner als 5769·6 ist.

Wird in den Apparat mit der geschabten Aluminiumoberfläche etwas Luft zugelassen, dann gehen die Werte der Elektronenströme bekanntlich bedeutend zurück. Aber das merkwürdige ist, dass die Ströme viel kleiner sind, wenn noch etwas Luft in dem Apparat anwesend ist, als wie wenn dieselbe ausgepumpt wurde (vgl. Tabelle 13).

Tabelle 13. Aufladungen des Aluminiums.

λ	I	II	III
2536	1150 cm	42·8 cm	415 cm
2653	346 „	9·0 „	93·3 „
3022·5	204 „	2·1 „	22·7 „
3126	530 „	4·9 „	41·7 „
3341·5	19·8 „	0·1 „	0·65 „
3650	35·3 „	0·05 „	0·6 „

I. Eine geschabte Aluminiumoberfläche. — II. Das Aluminium ist während 20 Stunden mit verdünnter Luft in Berührung gewesen. Diese ist bei den in II angegebenen Messungen noch nicht weggepumpt. — III. Die Luft ist so gut wie möglich fortgepumpt.

Wahrscheinlich ist dieser Einfluss der Anwesenheit einer mehrmolekularen Schicht an der Aluminiumoberfläche zuzuschreiben. Er ist nicht die Folge einer Adsorption von Elektronen durch Gasmoleküle, wodurch langsame negative Gasionen entstehen, die den Elektronenaustritt hemmen, denn in diesem Falle würde eine Vergrösserung der Netzspannung diese Hemmung aufheben können.

4. Zusammenfassung der Resultate an Aluminium.

1. Die lichtelektrische Empfindlichkeit nimmt im Vakuum langsam ab.

2. Die lichtelektrische Empfindlichkeit nimmt in verdünnter Luft viel schneller ab.

3. Die lichtelektrische Empfindlichkeit nimmt beim Schaben zu.

4. Die relative Empfindlichkeitsabnahme bzw. -zunahme ist grösser, wenn die Wellenlänge des bestrahlenden Lichtes grösser ist.

5. Wird das Schaben im Hochvakuum lange fortgesetzt, so bekommt man Maximalwerte der Ausweichungen mit den verschiedenen Wellenlängen.

6. Luft verursacht eine starke Abnahme der lichtelektrischen Ströme. Das Auspumpen der Luft gibt die ursprüngliche Empfindlichkeit der Oberfläche nicht zurück, so dass sehr wahrscheinlich eine adsorbierte Gasschicht an der Oberfläche entstanden ist.

7. Eine polierte Oberfläche ist nicht als luftfrei zu betrachten.

8. Die rote Grenzwellenlänge wird beim Schaben nach grösseren Wellenlängen verschoben. Luft verursacht eine Verschiebung nach dem Ultraviolett[1]).

[1]) Siehe auch S. 27 und Fig. 5.

In neueren Untersuchungen sind mehrere Beispiele von an Metalloberflächen adsorbierten Gasschichten gefunden worden. Besonders seit LANGMUIR in mehreren Untersuchungen auf die Bedeutung von dergleichen Gasschichten hingewiesen hat[1]).

In bester Übereinstimmung mit den genannten Resultaten an Aluminium stehen die Untersuchungen von L. H. GERMER[2]) an Nickeleinkristalloberflächen. Diese Untersuchungen sind eine Weiterführung der bekannten Versuche von C. J. DAVISSON und L. H. GERMER[3]) über die Beugung von Elektronen (DE BROGLIE-Wellen) an einer Nickeloberfläche. Da Elektronen ein geringes Durchdringungsvermögen besitzen, welches viel kleiner ist als das der Röntgenstrahlen, so ist es möglich, mittels Versuchen der Elektronenbeugung zu beweisen, dass eine Gasschicht auf der Metalloberfläche anwesend ist. Aus den GERMERschen Untersuchungen ist zu schliessen, dass ein kalter Nickelkristall hauptsächlich zwei Beugungsdiagramme gibt, wovon das eine übereinstimmt mit der Entfernung der Nickelatome im Kristall, während das andere durch eine adsorbierte Gasschicht verursacht wird. Bei mässiger Erhitzung des Kristalls verschwindet das zweite Diagramm, während das erste bedeutend stärker wird[4]). Lässt man den Kristall nun im Hochvakuum stehen, so wird das erste allmählich schwächer, während das zweite wieder zum Vorschein kommt und allmählich an Deutlichkeit zunimmt. Diese letzten Änderungen finden um so schneller statt, je weniger gut das Vakuum ist. Eine mindestens monomolekulare — wahrscheinlich mehrmolekulare — Gasschicht wird an der Oberfläche des Nickelkristalls gebildet.

Aus Untersuchungen von E. RUPP mit Hilfe derselben Methode folgt ebenfalls die Anwesenheit von Oberflächenschichten beim Nickelkristall[5]). Wird aber Wasserstoff zugelassen, dann findet zu gleicher Zeit ein Eindringen des Wasserstoffs zwischen die Nickelatome des Gitters statt. Aluminium gibt kein scharfes Beugungsmaximum, das mit den Entfernungen der Atome im Gitter übereinstimmt, doch hat man verschiedene Beugungsmaxima[5]). Weitere Schlüsse hat RUPP hieraus noch nicht gezogen.

---

[1]) Z. B. U. R. EVANS, J. chem. Soc. London **1929**, 93 bis 110. F. H. CONSTABLE, Pr. Roy. Soc. (A) **115**, 570 bis 588. 1927. Nature **123**, 569. 1929. J. RINSE, Inaug. Diss. Amsterdam 1927, S. 68. [2]) L. H. GERMER, Z. Physik **54**, 408 bis 421. 1929. [3]) C. J. DAVISSON und L. H. GERMER, Physic. Rev. **30**, 705 bis 740. 1927. [4]) Merkwürdig ist die Leichtigkeit, womit die Gase vertrieben werden. [5]) E. RUPP, Z. Elektrochem. **35**, 586 bis 590. 1929. Ann. Physik **1**, 773 bis 800 und 800 bis 813. 1929.

Kapitel III.

Messungen an Aluminiumamalgamen.

1. Das Fertigmachen der Elektroden.

Die durch Schmelzen im Hochvakuum bereiteten Elektroden müssen für die lichtelektrischen Messungen in eine geeignete Form gebracht werden. Angesichts der starken Oxydation ist es notwendig, möglichst schnell zu arbeiten. In der Elektrode wird ein Schraubengewinde gemacht, um damit das Metall auf dem Kupferrohr der Fig. 1 festsetzen zu können. Dann wird die Oberfläche mittels Abdrehen erneuert und die Elektrode in den Apparat gebracht, welcher schnellstens ausgepumpt wird. Noch vorhandene Oxydschichten werden durch Schaben im Vakuum beseitigt. Untersucht wurden Amalgame mit 0·06, 0·25 und 0·38 Atomproz. Quecksilber.

2. Die Hauptergebnisse der Untersuchung dieser Amalgame sind qualitativ in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Versuche an Aluminium.

So wurde für alle genannten Amalgame konstatiert:

1. Die lichtelektrische „Empfindlichkeit“ nimmt für jede Wellenlänge ab beim Stehen des Amalgams im Vakuum.

2. Diese Abnahme ist viel schneller in verdünnter Luft.

3. Sie ist am grössten für die grösseren Wellenlängen.

4. Die „Empfindlichkeit“ wird durch Schaben stark gesteigert, am stärksten jedoch für die grösseren Wellenlängen.

5. Auch bei den Amalgamen bekommt man bei fortgesetzter Schabung Maximalwerte der Elektronenströme. Diese Werte sind jedoch grösser als die, welche beim Aluminium gefunden werden.

6. Die Grenzwellenlänge ist abhängig von der Reinheit der Oberfläche. Luft (Sauerstoff) verschiebt diese Wellenlänge nach kleineren Werten.

Die Fig. 4 gibt die Zunahme der Aufladungszeiten für verschiedene Wellenlängen für ein Amalgam mit 0·06% Quecksilber, beim Stehen im Vakuum, an.

Man sieht sehr deutlich, dass die Aufladungszeiten bei Bestrahlung mit den grösseren Wellenlängen erhalten, relativ am stärksten zunehmen[1]). (Die Elektronenströme nehmen also am stärksten ab.)

---

[1]) Analoge Messungen sind für die Amalgame mit 0·25 und 0·38% *Hg* durchgeführt. Diese Werte sind hier aber nicht wiedergegeben, siehe dafür die genannte Inaug. Diss., S. 135ff.

Dass die Luft ebenso wie beim Aluminium einen grossen Einfluss auf die Elektronenströme ausübt, ist noch aus der Tabelle 14 zu ersehen (Amalgam mit 0·06% *Hg*).

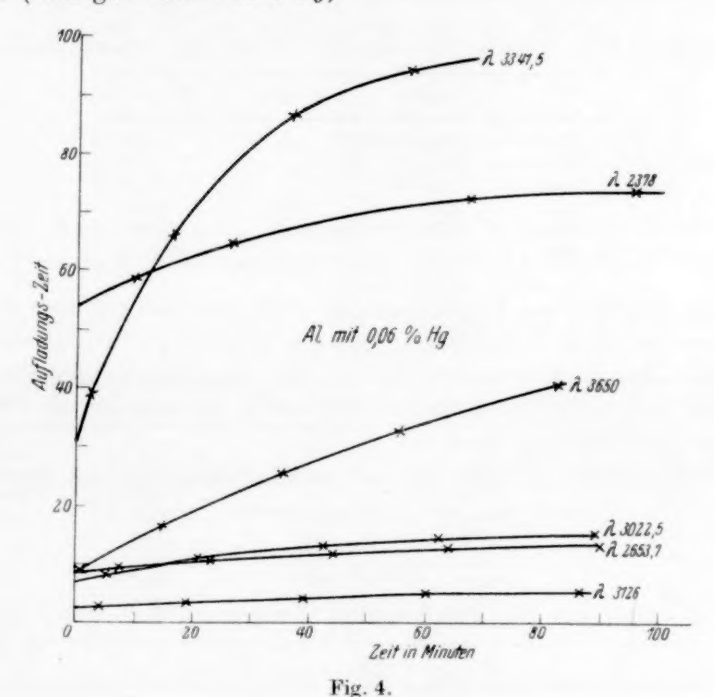


Fig. 4.

Tabelle 14. Ausschlag des Elektrometers.

λ	I	II	III	IV
2378	90 cm	3·2 cm	32·8 cm	102·3 cm
2536	1420 „	56·5 „	495 „	1800 „
2653·7	495 „	13·8 „	128 „	650 „
3022·5	375 „	5·0 „	44·8 „	675 „
3126	1080 „	9·7 „	87·6 „	1740 „
3341·5	55 „	0·1 „	1·4 „	150 „
3650	172 „	—	0·25 „	720 „

I. Vor dem Zutreten der Luft. — II. Das Amalgam ist 16 Stunden mit verdünnter Luft in Berührung gewesen. Während der Messungen war die Luft noch nicht entfernt. — III. Die Luft ist ausgepumpt. — IV. 85mal geschabt und dann sofort gemessen.

Auch nach längerer Berührung mit Luft ist die ursprüngliche Empfindlichkeit durch Schaben wieder leicht zu erhalten.

In der folgenden Tabelle (15) sind noch die Quotienten der Empfindlichkeit in den verschiedenen Fällen der Messungen der Tabelle 14 angegeben.

Tabelle 15 (siehe Tabelle 14). Quotienten der Abweichungen.

λ	I/II	III/II	IV/III
2536	25·1	8·8	3·6
2653·7	35·9	9·3	5·1
3022·5	75	8·9	15·1
3126	111	9·9	19·9
3341·5	550	± 14	107·0
3650	—	—	± 2900

Der Einfluss des Auspumpens der Luft aus dem Apparat ist für die verschiedenen Wellenlängen beinahe gleich (vgl. den Quotienten III/II). Das Entfernen von der an der Oberfläche adsorbierten Schicht hat einen viel grösseren Effekt für die grossen als für die kleinen Wellenlängen (Quotient IV/III).

Den Einfluss des Schabens auf die Aufladungen beim Amalgam mit 0·25% *Hg* sieht man aus untenstehender Tabelle 16[1]).

Tabelle 16.
Ausschlag des Elektrometers (Amalgam mit 0·25% *Hg*).

λ	I	II	III	IV	V	VI
2378	47·6 cm	177 cm	200 cm	220 cm	240 cm	250 cm
2536	593 „	2455 „	2455 „	2700 „	3000 „	3000 „
2653·7	149 „	985 „	1175 „	1175 „	1285 „	1385 „
3022·5	52·6 „	1150 „	1175 „	1175 „	1285 „	1420 „
3126	118 „	2080 „	2350 „	2700 „	2570 „	2570 „
3341·5	3·2 „	220 „	245 „	250 „	275 „	281 „
3650	3·0 „	1040 „	1285 „	1290 „	1385 „	1460 „
4047	—	67 „	78·5 „	91·0 „	105·5 „	115 „
4358	—	2·8 „	3·2 „	3·5 „	4·5 „	4·8 „

I. Die Oberfläche hat während längerer Zeit im Vakuum gestanden und ist auch mit verdünnter Luft in Berührung gewesen. — II. 100 mal geschabt. — III. Wieder 55 mal. — IV. Noch 75 mal geschabt. — V. Von neuem 100 mal. — VI. Wiederum 100 mal geschabt.

In folgender Tabelle (17) sind die Abweichungen angegeben bei Bestrahlung mit längeren Wellenlängen (schmale Spalten).

[1]) Für die Amalgamen mit 0·06% und 0·38% *Hg* sind analoge Messungen durchgeführt (loc. cit. S. 132 und 138).

Tabelle 17.

λ	0·06 %	0·25 % [1]	0·385 %
3650	500 cm	900 cm	960 cm
4047	33 „	80 „	70 „
4358	1·0 „	2·1 „	2·0 „
4916	0·45 „	1·0 „	1·1 „
5461	0·5 „	0·9 „	1·2 „
5769·6	0·2 „	nicht gemessen	nicht gemessen
5791	—	0·7 cm	„ „
6124	—	0·6 „	„ „

Die Maximalwerte, die man bekommt, nachdem die Metalle sehr viele Male im Vakuum geschabt sind, sind in der Tabelle 18 vereinigt.

Tabelle 18. Maximalwerte der Ausschläge für Aluminium und Amalgame.

λ	*Al*	*Al . Hg* 0·06 %	*Al . Hg* 0·25 %	*Al . Hg* 0·38 %
2378	102 cm	102 cm	250 cm	240 cm
2536	1550 „	1690 „	3000 „	3000 „
2653·7	590 „	580 „	1385 „	1420 „
3022·5	460 „	650 „	1420 „	1175 „
3126	1300 „	1860 „	2570 „	2700 „
3341·5	73 „	138·5 „	281 „	246 „
3650	630 „	720 „	1460 „	1420 „
4047	10 „	33 „	115 „	90 „
4358	0·5 „	1·0 „	4·8 „	nicht gemessen

Man sieht hieraus am deutlichsten, dass die Maximalwerte der Aufladungen für die Legierungen mit 0·25 und 0·38 % *Hg* — die sich untereinander wenig unterscheiden — grösser sind als die Aufladungen, die man bei dem Amalgam mit 0·06 % bekommt, während diese letzteren etwas grösser sind als die des Aluminiums [2]).

3. Die Ursache der Unterschiede in den Elektronenströmen.

Es ist die Frage, welcher Ursache diese Unterschiede in den Elektronenströmen zugeschrieben werden müssen. Man kann hierüber die folgenden vier Voraussetzungen machen.

[1]) Diese Oberfläche war nicht maximal empfindlich. [2]) Vergleicht man die lichtelektrischen Ströme des an der Luft gefeilten Aluminiums mit denjenigen der Amalgame, die in derselben Weise behandelt sind, so findet man im allgemeinen, dass die Amalgame grössere Elektronenströme für alle wirksamen Wellenlängen geben. Eine absolute Beweiskraft besitzen dergleiche Experimente jedoch nicht, da die auf genannte Weise vorbehandelten Oberflächen nicht luftfrei sind. Vgl. A. Smits und H. Gerding, Physikal. Z. **30**, 322 bis 325. 1929.

1. An der Aluminiumoberfläche befindet sich (auch nach dem Schaben) noch etwas Luft, an der Amalgamoberfläche keine oder jedenfalls weniger als an der Oberfläche des Aluminiums.

2. Die Lichtreflexion ist für die Amalgame kleiner als für das Aluminium.

3. Das Quecksilber der Amalgame selbst besitzt einen lichtelektrischen Effekt, der also bei höheren Quecksilberkonzentrationen einen grösseren Einfluss ausübt.

4. Zwischen dem Aluminium und den Amalgamen besteht ein metallischer Unterschied.

Hinsichtlich der ersten Voraussetzung ist sofort einzuwenden, dass auch nach sehr vielen Schabungen in mehreren Experimenten keine grösseren Aufladungen erzielt wurden als die in der Tabelle 18 angegebenen, so dass die Anwesenheit von Luft an der Aluminiumoberfläche sehr unwahrscheinlich wird[1]).

Die zweite Voraussetzung kann man nicht ohne Näheres zur Seite legen. Es ist im allgemeinen nicht zulässig, aus einem Unterschied in den Elektronenströmen von zwei verschiedenen Metalloberflächen bei Bestrahlung mit derselben Linie zu schliessen, dass auch ein Unterschied in den Grenzwellenlängen der reinen Metalle besteht, auch wenn die auffallende Lichtstärke dieselbe war. Wenn man die Grenzwellenlänge zu berechnen wünscht, so ist dafür der Quotient

$$\frac{\text{Anzahl der Elektronen}}{\text{Lichtstärke (adsorbiert)}},$$

also berechnet für die absorbierte und nicht für die auffallende Stärke des Lichts, nötig. Eine genaue Kenntnis der Reflexionskonstanten für die verschiedenen Wellenlängen ist dann notwendig. Und obwohl ein Unterschied in diesen Konstanten für eine Aluminium- und eine Amalgamoberfläche von mehr als 100% (und für Licht grösserer Wellenlängen mehr) nicht wahrscheinlich ist, kann man nur durch Betrachtung der Grenzwellenlängen, abgeleitet aus direkten Messungen, diese Möglichkeit ausschalten. Aus diesen Messungen folgt (siehe Tabelle 17), dass die Grenzwellenlängen für Amalgame mit 0·25 und 0·38% *Hg* sicher grösser sind als die des Aluminiums: also bleiben nur die Möglichkeiten 3 und 4 übrig.

[1]) Auch widerspricht dieser Voraussetzung, dass die Aufladungen mit den kürzeren Wellenlängen, die nicht so luftempfindlich sind, ebenfalls stark verschieden sind.

In der dritten Voraussetzung spielt das Quecksilber der Amalgame eine wichtige Rolle, also angenommen, dass es selbst einen lichtelektrischen Effekt geben sollte. Diese Möglichkeit ist äusserst unwahrscheinlich:

a) durch die sehr geringen Quantitäten Quecksilber, die in den Amalgamen anwesend sind,

b) weil metallisches Quecksilber viel weniger empfindlich ist als das reine Aluminium. Die Grenzwellenlänge des Quecksilbers liegt nämlich bei 2735 Å[1]) oder 3040 Å[2]). Nun ist es natürlich nicht sicher, dass die Quecksilberatome in dem Mischkristall Aluminium—Quecksilber dieselbe Grenzwellenlänge besitzen. Aber es bleibt doch sehr unwahrscheinlich, dass wenig Atome eines edlen Metalls[3]) in einer Legierung mit vielen Atomen eines unedlen Metalls einen wichtigen Beitrag zu dem lichtelektrischen Strom des Ganzen liefern könnten[4]).

Also bleibt nur die vierte Möglichkeit: Der Unterschied zwischen den Amalgamen mit 0·25 oder 0·38 Atomproz. Quecksilber und reinem Aluminium soll einem Unterschied zwischen diesen Metallen selbst zugeschrieben werden. Das Quecksilber spielt dabei also eine mehr indirekte Rolle.

4. Die Grenzwellenlängen des Aluminiums und der Amalgame.

Die Grenzwellenlänge kann bestimmt werden, wenn man die Zahl der Elektronen, frei gemacht durch die Einheit des auffallenden (adsorbierten) Lichts, für verschiedene Wellenlängen als Ordinate darstellt gegen die Wellenlänge als Abszisse. Wird die erhaltene Kurve extrapoliert bis an die Wellenlängenachse, dann gibt der Schnittpunkt die Grenzwellenlänge an.

Die Anzahl der Elektronen durch die Lichteinheit freigemacht, ist für die verschiedenen Wellenlängen nicht gleich, nimmt aber ab, wenn die Wellenlänge grösser wird. In den folgenden Figuren sind einige der wichtigsten Mess-Serien dargestellt[5]).

---

[1]) C. B. Kazda, Physic. Rev. **26**, 643 bis 654. 1925. W. B. Hales, Physic. Rev. **32**, 950 bis 960. 1928. [2]) S. Taubes, Ann. Physik **76**, 629 bis 672. 1925. [3]) Die Ionisationsspannung eines Quecksilberatoms beträgt 10·38 Volt und diejenige des ersten Elektrons eines Aluminiumatoms 5·96 Volt. [4]) R. B. Jones (Physic. Rev. **34**, 227 bis 332. 1929) hat gezeigt, dass die Grenzwellenlänge eines Konglomerats des Nickels und des Platins mit derjenigen des Nickels übereinstimmt. Nickel hat nämlich die grösste Grenzwellenlänge. [5]) Die $\frac{E}{i}$-Werte besitzen keine sehr grosse Genauigkeit, da die Lichtintensitäten i mit der verfügbaren Apparatur nicht sehr genau bestimmt werden konnten.

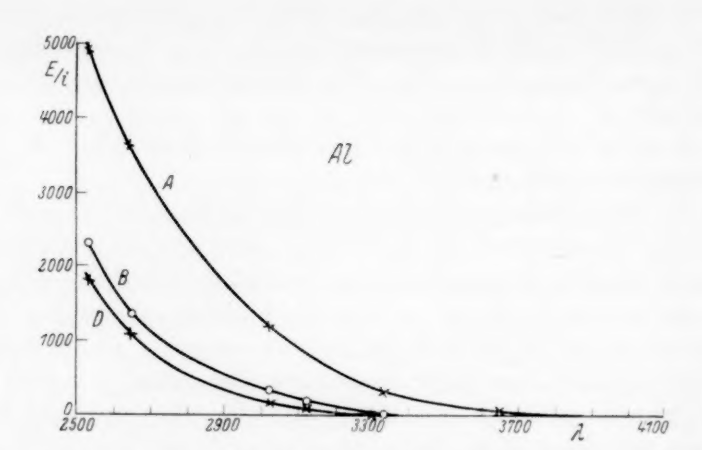


Fig. 5. Einfluss der Luft auf die Photoströme des Aluminiums. A. Eine zum grössten Teil luftfreie Oberfläche. B. Das Aluminium ist während 1 Stunde mit verdünnter Luft in Berührung gewesen. D. Das Aluminium hat noch 72 weitere Stunden im Vakuum verbracht.

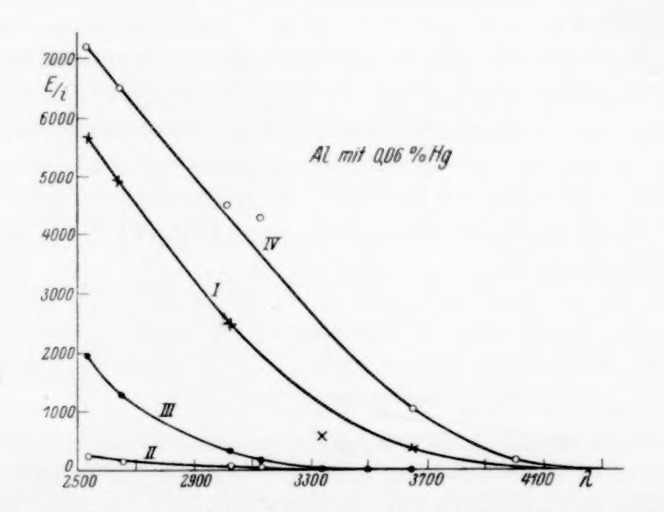


Fig. 6. Einfluss der Luft und des Schabens auf den lichtelektrischen Effekt des Amalgams mit 0·06% *Hg*. I. Eine an der Luft gefeilte Oberfläche. II. Die Oberfläche ist während 16 Stunden mit verdünnter Luft in Berührung gewesen. Die Luft ist noch nicht ausgepumpt. III. Der Effekt, nachdem die Luft fortgesaugt ist. IV. Die Oberfläche ist 85mal geschabt.

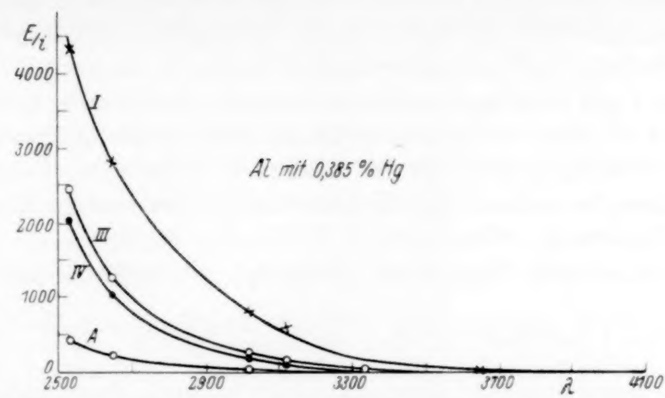


Fig. 7. Lichtelektrische „Ermüdung“ eines Amalgams mit 0·385% *Hg* im Vakuum. I. 1 Stunde nach dem Einbringen ins Vakuum. III. 120 Stunden später. IV. Noch 67 Stunden später.

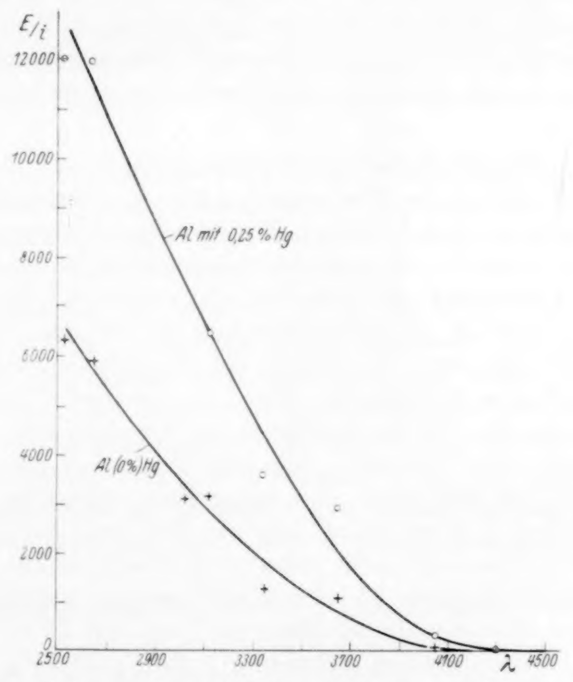


Fig. 8. Höchstaufladungen des Aluminiums und eines Amalgams mit 0·25% *Hg* nach einer grossen Anzahl Schabungen.

Auch aus diesen Figuren folgt der Einfluss des Schabens auf die Elektronenströme und die Grenzwellenlänge (6) und derjenige des Zutretens von Luft auf diese Grössen (5, 7).

Die Fig. 8 zeigt, dass die Elektronenströme für dieselbe Lichtintensität für ein Amalgam grösser als für das reine Aluminium sind. Auch die Grenzwellenlänge ist für das Aluminium etwas näher beim Ultraviolett gelegen als die des Amalgams, wie es aus den direkten Messungen deutlicher zutage tritt.

Wie aus allen Figuren zu ersehen ist, ist die Extrapolation der $\frac{E}{i} - \lambda$-Kurven sehr schwierig. Die spektralen Empfindlichkeitskurven biegen sich in der Nähe der Wellenlängenachse stark um, so dass eine Extrapolation beinahe nicht möglich ist. Lässt man den letzten Teil dieser Kurven ausser Betracht und extrapoliert die steileren Teile, dann erhält man Werte der Grenzwellenlängen, die in starkem Widerspruch sind mit den direkten Messungen, auch falls man mit der Möglichkeit rechnet, dass ein Teil der Aufladungen in diesem Wellenlängengebiet zerstreutem Licht kürzerer Wellenlängen zugeschrieben werden muss (ungeachtet also der stark verschmälerten Spalte in diesem Gebiet).

Werden die spektralen Kurven extrapoliert, dann findet man eine Grenzwellenlänge für das Aluminium bei 4070 Å, während diese Grösse für das Amalgam 4180 Å beträgt. Experimentell findet man aus den direkten Messungen[1]), dass das meist empfindliche Aluminium mit der Wellenlänge 4358 noch eine Aufladung von 0·5 cm (in 3 Minuten) gibt, während die Zahl für das Amalgam 4·8 cm (in 3 Minuten) beträgt. In beiden Fällen sind diese Ausschläge der 20. Teil der Ausschläge mit der vorangehenden Spektrallinie 4047. Das zerstreute Licht würde in diesem Gebiet also 5 % der Intensität der vorangehenden nicht sehr starken Linie 4047 betragen. Aber wie kommt es dann, dass die Linien 4916 und 5461 beim Aluminium einen Ausschlag geben, der beinahe denselben Wert hat wie der mit 4358, und wie erklärt man dann, dass die Linie 5461 noch etwas stärker wirkt als die Linie 4916. Hat man auch in diesen Fällen mit einer reellen Aufladung zu tun, dann ist das selbstverständlich, denn die Linie 5461 ist stärker als die Linie 4916, während in dem anderen Falle nicht einzusehen ist, warum eine Linie mit grösserer Wellenlänge (5461) mehr zerstreutes Licht

[1]) Siehe unter anderem die S. 21.

kürzerer Wellenlängen enthalten sollte als die Linie 4916. Und die Linie 5770 gibt beim Aluminium keine Aufladung des Elektrometers. Analoge Beispiele hat man bei den Amalgamen zur Verfügung. Meines Erachtens ist dem flachen Teil der spektralen Empfindlichkeitskurven volle oder wenigstens teilweise Realität zuzuschreiben. Die Extrapolation dieses Teils ist aber sehr schwierig, wenn nicht unmöglich.

Genaue Grenzwellenlängen sind für die untersuchten Metalloberflächen nicht anzugeben, zumal auch der Zustand der Oberfläche einen grossen Einfluss hat. Die Grenzen der wirksamen Wellenlängen sind die folgenden:

Aluminium. Wenig empfindlich (mit Luft bedeckt) λ 3341·5 bis λ 3650. Am empfindlichsten (stark geschabt): Extrapolation der $\frac{E}{i}$ gegen λ-Kurve gibt 4070 Å[1]). Aus direkten Messungen folgt: λ 5770, λ_{gr} sicher grösser als 4358, wahrscheinlich etwas grösser als 5461.

Amalgam mit 0·06 % *Hg*. Wenig empfindliche Oberfläche (luftbedeckt) ungefähr 3650 Å. Eine am stärksten empfindlich: Extrapolation gibt 4100 Å, aus den direkten Messungen ist zu folgern: $\lambda_{gr} > 4358$, wahrscheinlich > 5461 und etwas kleiner oder gleich als 5770 Å.

Amalgame mit 0·25 und 0·38 % *Hg*. Wenig empfindliche Oberfläche (luftbedeckt) etwas grösser als 3650 Å. Am stärksten empfindliche Oberfläche: Extrapolation gibt 4180 Å. Aus direkten Messungen: Wahrscheinlich > 6124, in der Tat > 5461.

Eine bestimmte Grenzwellenlänge ist für einen Stoff offenbar schwierig anzugeben. An der Metalloberfläche adsorbierte und in dem Metall in gelöstem Zustand anwesende Gase üben einen grossen Einfluss auf die genannten Grössen aus[2]). Bei verschiedenen Metallen ist ein Einfluss von gelösten Gasen auf die lichtelektrischen Eigenschaften und auf die Grenzwellenlängen konstatiert[3]). Nur für einige Metalle sind Untersuchungen an geschabten Oberflächen durchgeführt, und dabei hat man gefunden, dass Schaben eines Metalls eine Vergrösse-

---

[1]) Extrapolation des steileren Teils der $\frac{E}{i}$- gegen λ-Kurve. [2]) Inwieweit gelöste Gase noch einen Einfluss haben auf die beschriebenen Untersuchungen an Aluminium und Aluminiumamalgamen ist nicht mit Sicherheit anzugeben. Ein Vergleich der Eigenschaften des Aluminiums mit denen der Amalgamen wird, auch bei Anwesenheit von gelösten Gasen, nicht unmöglich oder wertlos. [3]) GUDDEN, Lichtelektrische Erscheinungen, S. 164.

rung der Elektronenströme verursacht, wobei gleichfalls eine Verschiebung der Grenzwellenlänge festzustellen ist[1]).

Dieselben Schwierigkeiten wie beim Aluminium und bei den Amalgamen, insofern es die Extrapolation der spektralen Empfindlichkeitskurven anbelangt, treten auch bei anderen Metallen auf. Eine gute Übersicht über die hierüber bestehende Literatur befindet sich in dem schon mehrere Male genannten Buche von GUDDEN[2]). Er weist darauf hin, dass es nicht sicher ist, dass eine bestimmte Grenzwellenlänge für ein Metall anzugeben ist, aber dass es sehr gut möglich ist, dass es nur eine Frage der Lichtintensität und der Empfindlichkeit der gebrauchten Apparatur ist, wo die Grenzwellenlänge gefunden wird. Auch ist es noch die Frage, ob die spektrale Kurve mit endlicher Tangente, mit der Tangente Null oder gar asymptotisch die Wellenlängenachse erreicht.

Aus neueren genauen Messungen von R. SUHRMANN folgt[3]), dass die spektrale Verteilung die Wellenlängenachse nicht mit endlicher Tangente schneidet. D. h., dass Extrapolation des ersten Teiles der Kurve keine Bedeutung hat. Jedenfalls ist es unmöglich, wenn man hier von einer Grenzwellenlänge sprechen will, diese bis auf einige Ångströmeinheiten genau festzulegen[4]).

5.

Es ist also experimentell festgestellt, dass eine gereinigte Amalgamoberfläche eine stärkere Elektronenemission gibt als eine reine Aluminiumoberfläche.

Auch zwischen den Amalgamen untereinander ist noch ein Unterschied anwesend in dem Sinne, dass Amalgame mit 0·25% oder 0·38% Quecksilber, die sich in lichtelektrischer Hinsicht in derselben Weise verhalten, eine stärkere Emission verursachen als ein Amalgam mit nur 0·06% Quecksilber.

Die Grenzwellenlänge ist für die Amalgame mit 0·25 und 0·38% *Hg* grösser als die für das Amalgam mit 0·06% *Hg* oder für das reine

---

[1]) Unter anderem R. A. MILLIKAN, Physic. Rev. **7**, 355 bis 388. 1916. Natrium und Lithium. K. HERRMANN, Verh. Dtsch. physikal. Ges. **14**, 557 bis 572. 1912. *Mg* und *Al*. H. KÜSTNER, Physikal. Z. **15**, 68 bis 75. 1914. Zink. [2]) B. GUDDEN, loc. cit., S. 37ff. [3]) R. SUHRMANN, Z. Physik **33**, 63 bis 84. 1925. [4]) R. A. MILLIKAN extrapoliert bei seinen Bestimmungen der Höchstgeschwindigkeiten den höheren Teil seiner i—V-Kurven. Der gebogene Teil dieser Kurven, nahe an der V-Achse gelegen, wird von ihm also der Wirkung zerstreuten Lichtes kürzerer Wellenlängen zugeschrieben.

Aluminium. Aus diesen Resultaten folgt als logischer Schluss, dass ein Unterschied zwischen den metallischen Zuständen des Aluminiums und der Amalgame besteht. Worin der genaue Unterschied steckt, ist nicht mit Sicherheit zu sagen, da die Theorien der Elektronen in Metallen zur Zeit noch wenig vollkommen sind. Man kann nur sagen, dass die Austrittsarbeit für ein Elektron aus den Aluminium-Quecksilberlegierungen kleiner ist als diese Grösse beim Aluminium[1]), was mit den unedleren Eigenschaften der Amalgame übereinstimmt. Der elektrochemische Unterschied, der zwischen Aluminium und den Amalgamen besteht und auch der Unterschied, der zwischen einem Amalgam mit 0·38% und einem Amalgam mit 0·06% Quecksilber besteht, ist mit dem Resultat der lichtelektrischen Untersuchung in bester Übereinstimmung.

Kapitel IV.

Allgemeine Bemerkungen.

1. Die Ursache der lichtelektrischen „Ermüdung".

Die Abnahme der Elektronenströme einer Oberfläche beim Stehen im Hochvakuum, auch wenn stets mit Licht derselben Intensität bestrahlt wird, wird im allgemeinen als lichtelektrische Ermüdung bezeichnet[2]). Man hat festgestellt, dass die lichtelektrische Ermüdung nicht einer Wirkung des Lichts zuzuschreiben ist[2]) und ebensowenig der Anwesenheit von elektrischen Doppelschichten an der Metalloberfläche, die während der Belichtung entstehen sollten. Nach HALLWACHS und anderen liegt die Ursache in der Entstehung einer Gashaut an der Oberfläche, wobei die am ersten adsorbierten Atome den stärksten Einfluss auf den photoelektrischen Effekt ausüben. Nach HALLWACHS ist der Einfluss einer Gashaut sehr verständlich, denn LENARD hat gezeigt, dass langsame Elektronen von Gasen stark adsorbiert werden. Die Sache ist meines Erachtens nicht so einfach, weshalb wir im folgenden noch darauf zurückkommen.

---

[1]) Man kann die Austrittsarbeit φ_0 auf einfache Weise aus der Grenzwellenlänge berechnen. Man hat nämlich $h\nu_0 = e\varphi_0$ (ν_0 ist die Grenzfrequenz, φ_0 ist die Austrittsarbeit). Durch Umrechnung findet man: $\varphi = \frac{12300}{\lambda}$ (λ in Å). So ist z. B. für $\lambda = 3650$, die Austrittsarbeit gleich 3·38 Volt.

[2]) Eine gute Übersicht findet sich bei H. S. ALLEN (Photoelectricity, S. 186 bis 206, 1925) und bei W. HALLWACHS [Handb. d. Radiologie, Bd. 3, S. 399 bis 415 (Literatur bis 1914)]. Siehe auch B. GUDDEN, loc. cit.

Auch am Aluminium sind mit unzerlegtem Licht Ermüdungserscheinungen studiert worden, wobei in einigen Fällen ein starker und in anderen Fällen kein Einfluss gefunden wurde[1]). Aus den in den vorigen Seiten beschriebenen Experimenten folgt mit Sicherheit, dass die lichtelektrische Ermüdung an Aluminium und Aluminiumamalgamen zum grössten Teil von einer angelagerten Gas- (Luft-, wahrscheinlich Sauerstoff-) Schicht verursacht wird. Der Einfluss ist desto mehr bemerkbar, je reiner die ursprüngliche Oberfläche ist. Auch zeigt sich, dass die Dauer der Bestrahlung der Metalloberflächen keinen Einfluss ausübt.

In den letzten Jahren sind wenig Untersuchungen ausgeführt worden, die sich auf die Abnahme der lichtelektrischen Empfindlichkeit beim Stehen im Vakuum beziehen. Der Einfluss des Entgasens des Metalls wurde dagegen sehr viel studiert. Im allgemeinen hat Erhitzung eine Abnahme der Totalempfindlichkeit zur Folge, wobei die Grenzwellenlänge nach kürzeren Werten verschoben wird[2]). Man weiss aber nicht, in welchen Zustand die Oberfläche des Metalls beim Erhitzen gerät und dies ist ein Nachteil, weil die Oberflächenerscheinungen beim lichtelektrischen Effekt einen grossen Einfluss haben[3]). Im Vakuum destillierte, sofort nach der Kondensation untersuchte Metalloberflächen, besitzen eine grosse Empfindlichkeit, die jedoch auch im Vakuum schnell abnimmt. G. B. Welch[4]) hat vor einiger Zeit bei den im Vakuum geschabten Metallen *Ca*, *Fe*, *Co*, *Ni*, *Cu*, *Zn* und *Ge* Resultate gefunden, die übereinstimmen mit den von mir beim Aluminium und Aluminium-Quecksilberlegierungen gefundenen.

Im allgemeinen kann man also mit Sicherheit sagen, dass die lichtelektrische Ermüdung von Metallen im Vakuum (und in verdünnter Luft) verursacht wird durch die Absorption von Luft oder (und) von Kittdämpfen an den Metalloberflächen.

---

[1]) Ladenburg (Ann. Physik **12**, 568 bis 570. 1903) findet für an der Luft geschabtes Aluminium in einem hochvakuierten Raum keine Ermüdungserscheinungen. Dies steht nicht im Widerspruch mit unseren Messungen, denn eine an der Luft gereinigte Oberfläche ist immer wenig empfindlich und geht im Vakuum auch wenig in Empfindlichkeit zurück. Die starke Ermüdung besteht beim im Vakuum geschabten Aluminium. [2]) Unter anderem R. Suhrmann, Ann. Physik **67**, 43 bis 68. 1922. Z. Physik **33**, 63 bis 84. 1925. **13**, 17 bis 34. 1923. [3]) Aus den Germerschen Versuchen (vgl. S. 17) folgt, dass eine lose adhärierte Schicht durch mässige Erhitzung zu vertreiben ist, wenigstens an einer Nickeloberfläche. [4]) G. B. Welch, Physic. Rev. **32**, 657 bis 666. 1928.

2. Erklärung des Einflusses von adsorbierten Gasen.

Eine Erklärung soll imstande sein anzugeben, warum Sauerstoff (Luft) im allgemeinen eine Verminderung der Emission verursacht, während Wasserstoff — in Abhängigkeit des Metalls — meistens eine Vergrösserung der Emission veranlasst. Dieser letzte Einfluss ist nicht mit dem Vorschlag von HALLWACHS[1]) zu erklären. Eine Einsicht in die Wirkung einer Gasschicht bei lichtelektrischen Prozessen ist zu bekommen durch Vergleich mit den Resultaten von Untersuchungen über den Einfluss von Oberflächenschichten auf die thermische Elektronenemission eines Metalls. Besonders die amerikanischen Forscher LANGMUIR, KINGDON und DUSHMAN haben hierüber wichtige, interessante Untersuchungen gemacht[2]).

Man muss eine Arbeit leisten, um ein Elektron aus neutralem Metall frei zu machen[3]). Diese Arbeit b übt einen grossen Einfluss auf den thermischen Elektronenstrom aus. RICHARDSON[4]) hat nämlich gezeigt, dass für die Stromstärke bei dieser Emission die Gleichung $i = A T^2 e^{-\frac{b}{T}}$ gilt[5]).

Wird ein Metall wie Wolfram ganz mit einer Schicht eines unedlen Metalls (z. B. Thorium oder Caesium) bedeckt, dann wird die Austrittsarbeit b durch das positive Kontaktpotential, das diese Metalle in bezug auf Wolfram besitzen[6]), erniedrigt, was nach der RICHARDSONschen Gleichung eine Zunahme der Elektronenemission verursacht[7]). Eine teilweise bedeckte Oberfläche gibt eine kleinere Emission als eine ganz bedeckte, doch ist die Emission zu gleicher Zeit stark abhängig von der Weise, worin die Thoriumatome über die Oberfläche

---

1) Absorption der langsamen Elektronen durch adsorbierte Gase. Eine solche Absorption spielt vielleicht eine Rolle bei den Messungen, wobei sich ein wenig Luft in dem Apparat befindet. Siehe z. B. Tabelle 14, S. 19. 2) J. LANGMUIR, Physic. Rev. **22**, 357 bis 398. 1923. K. H. KINGDON, Physic. Rev. **24**, 510 bis 522. 1924. S. DUSHMAN und J. W. EWALD, Physic. Rev. **29**, 857 bis 870. 1927. M. R. ANDREWS, Physic. Rev. **33**, 454 bis 458. 1929. J. A. BECKER, Physic. Rev. **28**, 341 bis 361. 1926. ANN. C. DAVIES und R. N. MOSS, Phil. Mag. **5**, 989 bis 1010. 1929. J. LANGMUIR und K. H. KINGDON, Pr. Roy. Soc. (A) **107**, 61 bis 79. 1925. 3) O. W. RICHARDSON, Emission of Electricity from hot Bodies, S. 30. J. FRENKEL, Vorlesungen über Wellenmechanik, § 15. A. GÜNTHERSCHULZE, Handb. d. Physik, Bd. **13**, Kap. 4. 4) O. W. RICHARDSON, loc. cit. 5) Vgl. auch für andere Formeln A. GÜNTHERSCHULZE, loc. cit. 6) Vgl. J. LANGMUIR und K. H. KINGDON, Physic. Rev. **34**, 129 bis 135. 1929. K. SIXTUS, Ann. Physik (5) **3**, 1017 bis 1054. 1929. 7) Für *W* mit *Th* ist der Strom bei derselben Temperatur 100000 mal so gross als bei reinem Wolfram (LANGMUIR).

verteilt sind. Sind die Thoriumatome unregelmässig über die Oberfläche verteilt, so können die Kraftfelder des Wolframs besser ihre Gegenwirkung ausüben als in dem Falle, wo grössere Stellen völlig mit Thorium bedeckt sind. Im ersten Falle ist die Emission dementsprechend viel kleiner[1]). Wird das Wolfram mit Sauerstoff (edler!) bedeckt, so nimmt die Austrittsarbeit zu und die Emission wird stark herabgesetzt[2]).

C. Zwikker hat noch gezeigt[3]), dass die Änderung der Emission mit der Temperatur bei einer Metalloberfläche die adsorbierten Gase enthält — was Richardson[4]) Anlass gab zu der Annahme, das die „Konstante“ A aus seiner Gleichung temperaturabhängig ist — zu erklären ist mit Hilfe der einfachen Annahme, dass die adsorbierten Gasmoleküle permanente Dipole sind, wobei das gesamte Dipolmoment sich mit der Temperatur ändert (vgl. Langevin), und wodurch die Austrittarbeit b der nicht homogenen Oberfläche einen anderen Wert annimmt.

Die Elektronen, die eine Metalloberfläche verlassen haben, erfahren eine starke Kraft, die sie wieder in die Oberfläche zurückziehen will. Es ist darum nötig, einen beschleunigenden Potentialunterschied zwischen Kathode und Anode anzulegen, damit der Sättigungsstrom erreicht wird[5]). Aus Experimenten von J. A. Becker und D. W. Mueller folgt nun mit grosser Wahrscheinlichkeit[6]), dass der Sättigungsstrom an reinen Oberflächen viel leichter erreicht wird als bei gemischten Oberflächen, wo auch mit einer hohen beschleunigenden Spannung noch keine Sättigung des Stromes erreicht wird[7]).

Bei lichtelektrischen Messungen an reinen Oberflächen und an Oberflächen, die ganz oder teilweise mit einem anderen Stoff bedeckt sind, kann man Resultate erwarten, die übereinstimmen mit denjenigen bei der Glühelektronenemission in derartigen Fällen erhaltenen. Die kinetische Energie der Elektronen macht es für ein Elektron möglich, die Potentialschwelle an der Metalloberfläche zu überwinden. Es ist dabei so gut wie gleichgültig, ob das Elektron diese kinetische

---

1) Langmuir leitet dies aus der Theorie von Schottky ab. 2) K. H. Kingdon, Physic. Rev. **24**, 510 bis 522. 1924. 3) C. Zwikker, Physikal. Z. **30**, 578 bis 580. 1929. 4) O. W. Richardson, Emission of Electricity from hot Bodies, S. 135 und 136. 5) Vgl. Handb. d. Physik, Bd. **13**, Kap. 4, Ziffer 11, 12 und 13. 6) J. A. Becker und D. W. Mueller, Physic. Rev. **31**, 431 bis 440. 1928. 7) Auch die Kraft in dem an der Metalloberfläche gelegenen kritischen Gebiet ist im Falle der nicht homogenen Oberflächen grösser.

Energie aus einem Zusammenstoss mit einem Lichtquant oder infolge Erhitzung des Metalldrahtes erhält. Die Potentialschwelle an der Metalloberfläche spielt bei beiden Arten der Emission eine prinzipielle Rolle. Die Austrittsarbeit eines Elektrons ist auch bei lichtelektrischen Messungen für eine reine Oberfläche verschieden von der Arbeit für eine teilweise bedeckte Oberfläche desselben Metalls[1]).

Wenn eine Aluminium- oder Aluminiumamalgamoberfläche mit Sauerstoffmolekülen bedeckt wird, wie es in den vorangehenden Untersuchungen mehrere Male der Fall war, so ist eine Vergrösserung der Austrittsarbeit zu erwarten, weil Sauerstoff einen negativen Kontaktpotentialunterschied gegen Aluminium (und Amalgam) zeigt. Die Grenzwellenlänge wird nach kürzeren Wellen verschoben. Diese Verschiebung ist von dem Bedeckungsfaktor abhängig, wobei — wenn die Verteilung der Gasmolekülen unregelmässig ist — eine Zunahme dieses Faktors eine Abnahme der Grenzwellenlänge verursacht. In der Tat ist diese Verschiebung bei den Messungen wahrgenommen, wobei sich zeigte, dass eine Zunahme der Luft-(Sauerstoff-) Bedeckung eine Vergrösserung der Austrittsarbeit zur Folge hatte[2]).

Zu gleicher Zeit hat dies eine Verkleinerung des Quotienten $\frac{e}{i}$ für alle Wellenlängen zur Folge, am stärksten wird jedoch der genannte Quotient für grössere Wellenlängen herabgesetzt. Dieses Resultat wird unzweifelhaft mit den folgenden Tatsachen zusammenhängen:

a) Die Maximalgeschwindigkeit eines Photoelektrons ist nach dem Gesetz von EINSTEIN für längere Wellen kleiner als für kürzere.

b) Nur ein Teil der frei gemachten Elektronen besitzt diese maximale Geschwindigkeit.

Ein Elektron, welches das Metall verlassen hat, muss noch die entgegenwirkende Kraft in dem nahe an der Oberfläche gelegenen kritischen Gebiet überwinden, ehe man es als wirklich frei betrachten kann. Die Komponente der Geschwindigkeit senkrecht zur Oberfläche spielt dabei eine wichtige Rolle. Diese Geschwindigkeitskomponente hängt ab von der Totalgeschwindigkeit und von dem Winkel zwischen Austrittsrichtung und Metalloberfläche. Man kann daraus leicht ent-

[1]) Bei lichtelektrischen Untersuchungen hat man im allgemeinen den Einfluss von Gasen auf die Emission studiert. [2]) Fig. 5, 6 und 7.

nehmen, dass eine Vergrösserung der Austrittsarbeit die langsamen Elektronen am meisten beeinflusst, also die stärkste Abnahme der $\frac{e}{i}$-Werte für die längeren Wellenlängen verursacht[1]). Dies wird in noch stärkerem Masse geschehen, wenn, wie J. A. Becker und auch D. W. Mueller es für die Glühemission annehmen[2]), die Kraft in dem kritischen Gebiet und die Ausdehnung dieses Gebietes für eine nicht homogene Oberfläche grösser sind als für eine reine Oberfläche. In der Tat ist bei Untersuchungen an gemischten Oberflächen gefunden, dass der lichtelektrische Strom dann schwierig zu sättigen ist, besonders bei Belichtung mit Wellenlängen, die nur wenig kleiner als die Grenzwellenlängen sind[3]).

Wasserstoff als elektropositiveres Element kann bei verschiedenen edlen Metallen eine Zunahme der Elektronenemission verursachen[4]). Die Sache ist hier sicherlich komplizierter, weil ein grosser Teil des Wasserstoffs sich in verschiedene Metalle auflöst[5]).

---

[1]) Eine Verschiebung der Grenzwellenlänge von 4100 Å nach 3700 Å hat auf die Geschwindigkeit der Elektronen, frei gemacht durch die Linie 3650, einen relativ viel grösseren Einfluss als auf die Geschwindigkeiten der Elektronen, die bei Belichtung mit den Linien 2536 oder 2378 aus dem Metall entfernt werden. Und dies verursacht eine relativ stärkere Abnahme der Quotienten $\frac{e}{i}$ im ersten Falle.

[2]) Loc. cit.

[3]) R. Suhrmann, Naturw. **16**, 366 und 616 bis 617. 1928. B. Gudden, Naturw. **16**, 547. 1928. J. A. Becker, Naturw. **17**, 12. 1929.

Der Zwikkerschen Theorie zufolge hat man auch für eine mit einer Gasschicht bedeckte Oberfläche eine Änderung der Austrittsarbeit mit der Temperatur zu erwarten. Eine solche Änderung ist wahrscheinlich schwierig zu finden, weil die Gasschicht sich auch mit der Temperatur ändern wird (Germer z. B.).

[4]) Auch für sehr unedle Metalle — z. B. die Alkalimetalle — kann Wasserstoff eine Vergrösserung der Elektronenemission verursachen. Siehe z. B. H. R. Laird, Physic. Rev. **34**, 463 bis 473. 1929. R. Suhrmann und H. Theissing, Z. Physik **52**, 453 bis 463. 1928.

[5]) Der starke Einfluss des Wasserstoffs hängt damit zusammen, dass der Wasserstoff in Metallen im atomaren Zustand anwesend ist, wobei die Atome noch für einen Teil in Protonen und Elektronen dissoziiert sind. Siehe die Untersuchungen von Sieverts, Borelius, Richardson und A. Coehn und Mitarbeiter (z. B. A. Coehn, Z. Elektrochem. **35**, 676 bis 680. 1929).

Beim Platin hat der gelöste Wasserstoff einen grossen Einfluss auf die Elektronenemission (z. B. R. Suhrmann, Z. Physik **33**, 63 bis 84. 1925. L. A. Dubridge, Physic. Rev. **29**, 451 bis 465. 1927. **32**, 961 bis 966. 1928).

3. Lichtelektrische Untersuchungen an Aluminium, ausgeführt von anderen Forschern[1]).

R. Pohl und P. Pringsheim fanden, dass die Empfindlichkeit des im Vakuum destillierten Aluminiums beim Stehen im Vakuum zunimmt, was nicht in Übereinstimmung ist mit den Wahrnehmungen von allen anderen Untersuchern.

Nach O. W. Richardson und K. T. Compton liegt die Grenzwellenlänge bei 3600 Å, S. C. Roy bestimmte diese Grösse zu 3460 Å.

J. Kluge hat gezeigt, dass Erwärmung des Aluminiums („Grauglut") eine starke Empfindlichkeitszunahme verursacht (vgl. auch J. R. Nielsen). Er hat darauf aufmerksam gemacht, dass das Aluminium das Licht stark reflektiert, was eine Unsicherheit in der Bestimmung des Quotienten $\frac{e}{i}$ mit sich bringt.

P. Lukirsky und S. Prilezaev haben die Grenzwellenlänge mit Hilfe einer verbesserten Gegenspannungsmethode (besseres radiales Feld) zu bestimmen versucht[2]). Sie finden die Abwesenheit einer scharfen roten Grenze. Durch Extrapolation (unter Vernachlässigung der sehr schwachen Ströme) finden sie eine Grenzwellenlänge von 4132 Å für das reine Aluminium, ein Wert, der in guter Übereinstimmung ist mit der von mir an einer abgedrehten Oberfläche gefundenen[3]).

Im allgemeinen gilt für andere Metalle — vielleicht in weniger starkem Masse als beim Aluminium — der Einfluss von oberflächlichen Verunreinigungen auf den lichtelektrischen Effekt. Gudden sagt[4]): „Der wunde Punkt aller Untersuchungen äusserer lichtelektrischer Wirkung ist und bleibt die Erfüllung der Oberflächenbeschaffenheit ... Die grossen Unstimmigkeiten der Beobachtungsergebnisse zeigen, dass von einer befriedigenden Lösung dieser Schwierigkeiten

[1]) R. Pohl und P. Pringsheim, Verh. Dtsch. physikal. Ges. **14**, 546 bis 554. 1912. K. Herrmann, Verh. Dtsch. physikal. Ges. **14**, 557 bis 572. 1912. O. W. Richardson und K. T. Compton, Phil. Mag. **24**, 575. 1912. J. R. Nielsen, Abstract in Physic. Rev. **22**, 525. 1923. G. B. Bandopadhyaya, Pr. Roy. Soc. (A) **120**, 46 bis 58. 1928. S. C. Roy, Pr. Roy. Soc. (A) **112**, 599 bis 630. 1926. J. Kluge, Ann. Physik **82**, 432 bis 448. 1927. P. Lukirsky und S. Prilezaev, Z. Physik **49**, 236 bis 258. 1928. Aluminium-Quecksilberlegierungen sind früher noch nicht untersucht. [2]) Das Aluminium wird nicht entgast und ebensowenig im Vakuum geschabt. Es wird an der Luft abgedreht und dann schnell in den Apparat gebracht. [3]) Wenn man Rechnung hält, mit der Schwierigkeit genau dieselben Oberflächen zu bekommen, und wenn man den Einfluss der Luft in Betracht zieht, so kann man sagen, dass die verschiedenen in der Literatur angegebenen Grenzwellenlängen an sich sehr gut möglich sind. [4]) Lichtelektrische Erscheinungen, S. 9.

noch keine Rede ist. Bei Würdigung der einzelnen Messungen ist die Frage der Oberflächenbeschaffenheit daher stets im Auge zu behalten."

Zusammenfassung.

1. Der lichtelektrische Effekt von Aluminium und Aluminiumamalgamen ist an in Vakuum geschabten, an der Luft gefeilten und an mit Luft bedeckten Oberflächen studiert worden.

2. Der Quotient $\frac{e}{i}$ (Elektronenstrom geteilt durch Lichtintensität) wird beim Schaben im Vakuum sowohl bei Aluminium wie bei den Amalgamen grösser, am meisten jedoch für die Wellenlängen, die nahe der Grenzwellenlänge gelegen sind. Die Grenzwellenlänge verschiebt sich zu gleicher Zeit nach grösseren Werten.

3. Der Quotient $\frac{e}{i}$ nimmt für geschabte Oberflächen beim Stehen im Vakuum ab, am stärksten für die grösseren Wellenlängen. Die Grenzwellenlänge verschiebt sich nach dem Ultraviolett. Die Empfindlichkeitsabnahme findet in verdünnter Luft viel schneller statt.

4. Fortgesetztes Schaben im Vakuum gibt Maximalwerte für die Elektronenströme und für die Grenzwellenlängen. Diese Maximalwerte sind am kleinsten für das Aluminium, etwas grösser für ein Amalgam mit 0·06 % *Hg* und am grössten für die Amalgame mit 0·26 und 0·38 % Quecksilber.

5. Die gefundene Anwesenheit von adsorbierten Luft (Sauerstoff?)-Schichten an den untersuchten Metalloberflächen ist mit den Untersuchungen von Davisson, Germer, Rupp über die Elektronenbeugung an Nickel- und Aluminiumkristalloberflächen in bester Übereinstimmung.

6. Die spektrale $\left(\frac{e}{i} \text{ gegen } \lambda\right)$ Kurve ist schwierig zu extrapolieren. Die Kurve biegt sich nämlich für grössere Wellenlängen stark nach der Wellenlängenachse um.

7. Die Grenzwellenlängen der verschiedenen Oberflächen sind:

Metall	Stark geschabte Oberfläche[1]	„Direkte" Messungen	
		Luftbedeckt	Geschabt
Al	4070 Å	3400 Å	5460
Al.Hg 0·06 %	4100 „	± 3650 „	5770
Al.Hg 0·26 %	4180 „	3650 „	6125
Al.Hg 0·38 %	4180 „	3650 „	6125

[1]) Extrapolation des steileren Teils der spektralen Kurve.

8. Reine Amalgamoberflächen mit 0·26 und 0·38% *Hg* besitzen also die grösste Grenzwellenlänge und die kleinste Austrittarbeit für ein Elektron. Dieses Resultat stimmt mit den Theorien, die die Passivität in erster Linie einem Unterschied dem aktiven und dem passiven Zustand des Metalls selbst zuschreiben, überein..

9. Die lichtelektrische Ermüdung ist einer langsamen Luftadsorption zuzuschreiben.

10. Die Abnahme der lichtelektrischen Empfindlichkeit bei Luft (Sauerstoff)-Adsorption ist dem negativen Kontaktpotential zuzuschreiben, das ein Sauerstoffmolekül gegen das unterliegende Metallatom besitzt. Die Austrittarbeit wird dadurch erhöht.

Zum Schluss ist es mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Prof. Dr. A. Smits, herzlichst Dank zu sagen für sein Interesse an dieser Arbeit und für die freundliche Bereitwilligkeit, womit er die Apparatur zu meiner Verfügung stellte.

Amsterdam, Laboratorium f. allg. u. physikal. Chemie der Universität.
Juli 1930.

Zum thermischen und photochemischen Ozonzerfall.

Von

Hans-Joachim Schumacher[1]) und **Gerhard Sprenger.**

(Eingegangen am 10. 6. 30.)

Bemerkungen zu den von RIESENFELD und WASSMUTH geäusserten Einwänden gegen eine von SCHUMACHER und SPRENGER gegebene Deutung des Ozonzerfalls. Es wird gezeigt, dass die von RIESENFELD und WASSMUTH vertretene Anschauung über den thermischen und photochemischen Ozonzerfall mehrere wenig wahrscheinliche Annahmen verlangt, um mit den experimentellen Ergebnissen in Einklang zu bleiben.

Einleitung.

In einer an dieser Stelle kürzlich erschienenen Abhandlung erheben RIESENFELD und WASSMUTH[2]) Einwände gegen eine von SCHUMACHER und SPRENGER[3]) gegebene Deutung des thermischen Ozonzerfalls und entwickeln eine eigene Theorie des thermischen und photochemischen Ozonzerfalls. Im folgenden soll zu diesen Einwänden und, weil der eine von uns gleichzeitig mit R. u. W., aber an anderer Stelle[4]) auch den photochemischen Zerfall behandelt hat, auch zu den weiteren Ausführungen von R. u. W. kurz Stellung genommen werden. Es sei schon jetzt betont, dass wir uns diesen Einwänden nicht anschliessen können, und dass die Anschauungen von SCH. u. SP. aufrecht erhalten werden müssen.

Zum thermischen Ozonzerfall.

Ein wesentlicher Teil der Arbeit von SCH. u. SP. bestand in der Feststellung, dass die Geschwindigkeit des bimolekularen Ozonzerfalls verständlich ist, wenn man annimmt, dass auch innere Energie Beiträge zur Aktivierungsenergie liefern kann. In einer kritischen Übersicht über die bis jetzt den thermischen Ozonzerfall behandelnden Arbeiten war überdies gezeigt worden, dass eine Kettenreaktion in der von R. u. W. angegebenen Form die experimentellen Tatsachen nicht zu deuten vermag, und dass anderseits die von ihnen gemachten Annahmen zu theoretischen Schwierigkeiten führen.

Es war ferner ausdrücklich darauf hingewiesen worden, dass die Berücksichtigung innerer Freiheitsgrade keineswegs originell ist, wie

[1]) HANS-JOACHIM SCHUMACHER, International Research Fellow in Chemistry Princeton N. J. [2]) RIESENFELD und WASSMUTH, Z. physikal. Ch. (B) **8**, 314. 1930, fernerhin als R. u. W. bezeichnet. [3]) H.-J. SCHUMACHER und G. SPRENGER, Z. physikal. Ch. (B) **6**, 446. 1930, fernerhin als SCH. u. SP. bezeichnet. [4]) H.-J. SCHUMACHER, J. Am. chem. Soc. **52**, 2377. 1930.

der Hinweis auf die Darstellung von HINSHELWOOD[1]) und die grundlegende Arbeit von CHRISTIANSEN[2]) zeigt. War vorher jedoch nur die Möglichkeit der Bedeutung innerer Freiheitsgrade für die Aktivierung in bimolekularen Reaktionen in Betracht gezogen worden, so liegt unseres Wissens hier der erste Fall vor, in dem tatsächlich gezeigt wurde, dass die Berücksichtigung der inneren Freiheitsgrade zur Deutung der Beobachtungen nützlich und ausreichend ist.

R. u. W. lehnen die Annahme der Beteiligung innerer Freiheitsgrade für die Aktivierung aus im wesentlichen zwei Gründen ab. Der eine ist: Sollten kritische Freiheitsgrade die Ursache des Ozonzerfalls sein, so müssten sich diese durch anomal hohe Werte der spezifischen Wärme bemerkbar machen. Dies sei aber nach Beobachtungen von RICHARZ[3]) nicht der Fall. Hierzu ist zu bemerken, dass bereits vier Quadratterme ausreichen, um beim Ozonzerfall die gefundene Geschwindigkeit zu erklären. Keineswegs ist also eine anomal hohe spezifische Wärme für O_3 erforderlich. RICHARZ fand für c_v bei Zimmertemperatur 7 cal. Bei 100° C, der Temperatur der Zerfallsmessungen, ist c_v natürlich noch grösser. Die starke Reaktionsfähigkeit des Ozons spricht dafür, dass c_v bereits bei diesen Temperaturen stark ansteigt. Ein Wert um $c_v \sim 8$ cal ist durchaus möglich, und er ist ausreichend.

Der zweite Einwand von R. u. W. liegt in der Behauptung, dass ultrarote Strahlung den Zerfall von Ozon bewirken müsste, wenn innere Energie zur Anregung diente. Versuche von HIBBEN[4]) hätten aber gezeigt, dass Absorption ultraroten Lichtes keinen Einfluss auf den Zerfall habe. Hierzu muss gesagt werden, dass man bei den Verbindungen, die monomolekularen Zerfall zeigen, und bei denen man doch sicherlich innere Energie als Aktivierungsenergie ansehen muss, noch niemals eine merkliche Reaktionsbeschleunigung durch Infrarotabsorption erreichen konnte[5]). Beim Ozon liegen die Verhältnisse so, dass neun bis zehn Schwingungsquanten[6]) benötigt werden, um die nötige Aktivierungsenergie zu erhalten. Eine merkliche Beeinflussung durch Infrarotbestrahlung ist also nicht zu erwarten.

---

[1]) G. N. HINSHELWOOD, Kinetics of Chem. Change in Gas. Systems, S. 198ff. Oxford 1926. [2]) J. A. CHRISTIANSEN, Pr. Cambridge Soc. (4) **23**, 438. 1926. [3]) RICHARZ, Ann. Physik (4) **10**, 639. 1906. [4]) HIBBEN, Pr. Nat. Acad. Washington **13**, 626. 1927. J. Am. chem. Soc. **50**, 939. 1928. [5]) Siehe Literaturzusammenstellung bei O. K. RICE, Réunion Internationale de Chimie Physique, S. 300. 1928. [6]) A. ÖLANDER, Z. physikal. Ch. (B) **7**, 318. 1930.

Die beiden soeben behandelten Einwände sind die einzigsten, die R. u. W. anführen. Wir glauben nicht, dass hierdurch die Brauchbarkeit unserer Theorie in Frage gestellt ist. Zu dem von R. u. W. vorgeschlagenen Kettenmechanismus müssen jedoch nach wie vor einige Bedenken geäussert werden.

Um die experimentelle Tatsache zu erklären, dass der thermische Ozonzerfall unabhängig vom Sauerstoffdruck verläuft[1]), nehmen R. u. W.[2]) an, dass die gesamte Energie (Zerfalls- und Anregungsenergie) eines Prozesses $O_3^* + O_3^* = 3\,O_2^*$, die auf drei Sauerstoffmolekeln verteilt ist, durch diese wieder ohne Verlust auf das Ozon übertragen wird. Bei kleiner Ozonkonzentration muss dann die O_2^*-Molekel von sehr langer Lebensdauer sein, um die Energie zu behalten. Ein derartiger Vorgang ist vielleicht möglich, aber nicht wahrscheinlich. Eine experimentelle Bestätigung eines solchen von R. u. W. geforderten Vorgangs ist unseres Wissens in der Literatur[3]) noch nicht vorhanden.

Bei der Mehrzahl der bekannten Energieketten findet nach HINSHELWOOD[4]), SEMENOFF[5]), ihren Mitarbeitern und anderen Forschern[6]) eine Hemmung durch Wände und Fremdgase statt. Beide Tatsachen zeigen, dass zum mindesten ein Teil der Energie an Fremdmoleküle abgegeben werden kann[7]). Ohne uns der allgemein anerkannten Ansicht zu verschliessen, dass in vielen Prozessen spezi-

[1]) E. H. RIESENFELD und BOHNHOLTZER, Z. physikal. Ch. **130**, 241. 1927. E. H. RIESENFELD und H.-J. SCHUMACHER, Z. physikal. Ch. **138**, 268. 1928. SCH. u. SP., loc. cit. [2]) R. u. W., loc. cit. [3]) Die von R. u. W. in ihrer Abhandlung angegebenen Literaturangaben liefern keine wesentliche Stütze für ihre Hypothese. BODENSTEIN (Z. Elektrochem. **22**, 50. 1916) nahm damals angeregte Cl_2-Molekeln an, aber das geschah zu einer Zeit, wo man über deren Lebensdauer nichts genaues wusste. Zudem haben dann gerade in diesem Falle die Arbeiten von FRANCK über die Dissoziation der Halogene zum Ersatz der angeregten Molekeln durch Atome geführt. [4]) C. N. HINSHELWOOD, loc. cit., S. 178ff. [5]) SEMENOFF, Chem. Rev. **3**, 347. 1929. [6]) M. BODENSTEIN, Z. Elektrochem. **35**, 535. 1929. [7]) Bei einigen Reaktionen, z. B. der von HINSHELWOOD (loc. cit., S. 180) untersuchten $H_2 + O_2$-Vereinigung wirken Fremdgase beschleunigend dadurch, dass sie den desaktivierenden Einfluss der Wand unterdrücken. Der Mechanismus dieser Reaktionen ist jedoch noch nicht ganz geklärt. Fremdgase üben auch noch andere Wirkungen aus (z. B. bei Dreierstössen), so dass sich mehrere Einflüsse überlagern. In jedem Falle ist die Lage prinzipiell verschieden von der beim Ozon. Im allgemeinen brauchen die angeregten Molekeln keine besonders grosse Lebensdauer zu besitzen, auch braucht nicht angenommen zu werden, dass die Gesamtenergie übertragen wird. Vor allem aber sind die aktiven Molekeln für gewöhnlich nur Zwischenprodukte in kleiner Konzentration, so dass sie nur geringe Möglichkeit haben, ihre Energie an gleichartige Molekeln abzugeben.

fische Energieübertragung eine Rolle spielt, so soll doch im folgenden gezeigt werden, dass die Vorschläge von R. u. W. zu Annahmen zwingen, die als sehr unwahrscheinlich zu bezeichnen sind.

In unserer ersten Arbeit[1]) hatten wir die selbstverständliche Forderung betont, dass bei Angabe eines Kettenmechanismus notwendigerweise ein Ende der Kette angegeben werden muss, da andernfalls natürlich die Reaktion in eine Explosion auslaufen muss. Hierauf geben R. u. W. nun folgenden Mechanismus für den thermischen Ozonzerfall an:

$$O_3^* + O_3 = 3\,O_2^* \qquad (1)$$
$$O_2^* + O_3 = O_3^* + O_2 \qquad (2)$$
$$O_2^* + O_2^* = 2\,O_2^{\rightarrow} \qquad (3)$$
$$O_2^* + O_2^* + O_2 = 3\,O_2^{\rightarrow} \qquad (4)$$

Hierzu ist nun zunächst folgendes zu bemerken: Die Kenntnis von Kettenreaktionen ist jetzt allmählich soweit gesichert, dass aus der zugrunde gelegten Reaktionsfolge auf das Geschwindigkeitsgesetz der Gesamtreaktion geschlossen werden kann. Über die angegebenen Reaktionen (1) bis (4) lässt sich sagen, dass sie keineswegs zu einem Geschwindigkeitsausdruck von der Form

$$\frac{d[O_2]}{dt} = k[O_3]^2$$

führen und daher abzulehnen sind.

Es treten jedoch auch noch andere Schwierigkeiten in dieser Reaktionsfolge auf. Die einzigen Wege zum Abbruch der Kette sind Reaktion (3) und (4). Wegen der kleinen Konzentration von O_2^* kann Reaktion (3) nur selten und Reaktion (4) wegen des Dreierstosses noch erheblich seltener auftreten. Hieraus folgt aber, dass eine O_2^*-Molekel entweder sehr viele Male (10^5 bis 10^6 mal) mit einer O_2-Molekel elastisch zusammenstossen muss oder aber allemal so, dass die Anregungsenergie ganz und ungeteilt von einer Molekel auf die andere überspringt. Das erste kann man nicht annehmen, da erfahrungsgemäss zwischen gleichartigen Molekeln besonders leicht Energieübertragung statthat. Das Schema verlangt also Übertragung der Gesamtenergie, und zwar sehr oft hintereinander (10^5 bis 10^6 mal).

Nun besitzt die O_2-Molekel sicher ihre Energie als Rotation und Vibration, d. h. es ist eine Anzahl dieser Quanten angeregt. Ein Fall, dass ein derartiges Gebilde seine Energie ständig ungeteilt abgibt oder auch nur abgeben kann, ist bislang weder beobachtet noch po-

[1]) Sch. u. Sp., loc. cit.

stuliert worden. Der viel wahrscheinlichere Vorgang ist doch wohl der, dass zwischen den angeregten O_2^*- und den unangeregten O_2-Molekeln eine lebhafte Energieübertragung statthat derart, dass in der Mehrzahl der Fälle das O_2^* in einen tieferen Anregungszustand übergeht.

Das angegebene Schema führt überdies wegen des geringen Auftretens von Reaktion (3) und (4) zur Explosion, wenn man nicht dem O_2^* bei der Energieübertragung zur O_3-Molekel [Reaktion (2)] einige weitere, wenig plausible Eigenschaften zulegen will. Diese Schwierigkeiten führen uns zu dem Schluss, den von R. u. W. angegebenen Kettenmechanismus als unwahrscheinlich abzulehnen.

Dass der Ozonzerfall bisweilen zur Explosion führt, zeigt an, dass möglicherweise unter noch unklaren Bedingungen eine Kette vorhanden sein kann. (Aber vielleicht handelt es sich auch in diesen Fällen um die klassischen Explosionen von VAN 'T HOFF durch Temperatursteigerung.) Der normale Ozonzerfall kann jedoch trotzdem eine im wesentlichen einfache bimolekulare Reaktion sein.

Dafür scheinen uns auch die von R. u. W.[1]) beschriebenen Versuche mit kleinen mit Ozon gefüllten Glas- oder Quarzkugeln zu sprechen. Bei genügend hohen Konzentrationen reinen Ozons kann man immer Explosionen erhalten. Denn die Aussentemperatur eines Gefässes verliert ihre Bedeutung, wenn im Inneren eine stark exotherme Reaktion abläuft mit einer Geschwindigkeit, die die des Temperaturausgleichs überwiegt. Und gerade das zeigen die Versuche von R. u. W.

Bei sonst gleichen Bedingungen steigt die thermische Reaktion mit dem Quadrat der Ozonkonzentration, aber die Lichtreaktion, abgesehen von der stets gleichen Lichtintensität nur mit der ersten Potenz der Ozonkonzentration. Es ist nicht verwunderlich, dass in thermischer Reaktion häufiger Explosionen auftreten.

Die Beobachtung von SMYTH[2]), dass Elektronen im reagierenden Ozon eine Beschleunigung erfahren, passt zu jeder Theorie, da man bei jedem exothermen Vorgang energiereiche Molekeln zu erwarten hat. Nach R. u. W. sollte man allerdings annehmen, dass diese Energie nur sehr selten abgegeben wird, da Dreierstösse zwischen zwei O_2^*-Molekülen und einem Elektron sehr selten sind.

Die Deutung der monomolekularen Reaktion stimmt im wesentlichen mit der unserigen überein.

---

[1]) R. u. W., loc. cit., S. 319. [2]) J. SMYTH, Pr. Nat. Acad. Washington 11, 679. 1925.

Zusammenfassend lässt sich sagen: Der bimolekulare Ozonzerfall lässt sich als eine im wesentlichen einfache bimolekulare Reaktion deuten, bei der die innere Energie der Moleküle Beiträge zur Aktivierungsenergie liefert. Ein Kettenmechanismus in der Form, wie er von R. u. W. vorgeschlagen wurde, führt zu Konsequenzen, die zu unwahrscheinlich und zu widerspruchsvoll erscheinen, um darauf eine Theorie aufzubauen.

Zum photochemischen Ozonzerfall.

Der photochemische Ozonzerfall ist von SCHUMACHER an anderer Stelle[1]) behandelt worden, infolgedessen seien uns hier nur einige kurze Bemerkungen zu den Ausführungen von R. u. W. gestattet.

Es ist nicht möglich, ohne weiteres das Verhalten des Ozons im roten mit dem im ultravioletten Licht zu vergleichen, da, wie bereits KISTIAKOWSKY[2]) bemerkt hat, unter gleichen Bedingungen der Zerfall des Ozons im Ultraviolett etwa zehnmal so schnell vonstatten geht wie im Rot.

R. u. W.[3]) geben an, dass bei kleinen Drucken und kleiner Ozonkonzentration nach den Versuchen von WARBURG[4]) und KISTIAKOWSKY[5]) die Quantenausbeute 2 besteht. WARBURG hat jedoch keine Versuche bei kleinen Drucken gemacht, und die Versuche von KISTIAKOWSKY[6]) zeigen, dass das EINSTEINsche Äquivalentgesetz keineswegs ein Grenzgesetz ist[7]). Die Quantenausbeute 2 erhält man nur für ganz bestimmte Drucke und Konzentrationen. Für sehr kleine Drucke wird sie noch höher. Von einer Gültigkeit des EINSTEINschen Äquivalentgesetzes kann man nicht sprechen.

R. u. W.[8]) geben an einer Stelle ihrer Arbeit folgenden Reaktionsmechanismus an:

$$O_3 + E = O_3^* \tag{9}$$

$$O_3^* = O_2 + O \quad ^{9)} \tag{10}$$

$$O + O_3 = 2\,O_2 \tag{11}$$

[1]) H.-J. SCHUMACHER, J. Am. chem. Soc. **52**, 2377. 1930. [2]) G. B. KISTIAKOWSKY, Z. physikal. Ch. **117**, 357. 1925. [3]) R. u. W., loc. cit., S. 320. [4]) E. WARBURG, Ber. Berl. Akad. **1913**, 644. [5]) G. B. KISTIAKOWSKY, loc. cit. [6]) G. B. KISTIAKOWSKY, loc. cit., S. 349, Versuch 10 und 12. [7]) Unveröffentlichte Versuche von KISTIAKOWSKY, die im Wintersemester 1925 im Anschluss an seine früheren ausgeführt wurden, und die infolge einer genaueren Intensitätsbestimmung des Lichtes und einer besseren Analysenmethode erheblich exakter sind als die veröffentlichten, zeigen dies noch deutlicher. Dr. KISTIAKOWSKY hat uns diese Versuche freundlicherweise zur Verfügung gestellt. [8]) R. u. W., loc. cit., S. 320. [9]) Nach R. u. W. soll zwischen Reaktion (10) und dem durch Cl_2 sensibili-

Dieser Mechanismus soll offenbar nur bei kleinen Drucken gelten ($\sim$ 10 mm), obwohl Reaktion (10) nach R. u. W. nur beim Stoss mit einer anderen Molekel verlaufen soll. Bei etwas höheren Drucken soll an Stelle von Reaktion (10) Reaktion (12) $O_3^* + O_3 = 3\,O_2^*$ treten[1]). Reaktion (12) soll nur relativ selten erfolgen[2]).

Das verschiedenartige Verhalten von O_3^* erscheint uns wenig wahrscheinlich. Desgleichen sehen wir keine Möglichkeit, wie die Versuche bei hohen Drucken berechnet werden können. Von einem richtigen Reaktionsmechanismus muss man verlangen, dass er ohne weiteres zum mindesten die Richtlinien für den Reaktionsverlauf angibt[3]), und zwar über ein möglichst grosses Druck- und Konzentrationsintervall. Der von R. u. W. angegebene Mechanismus genügt dieser Forderung nicht.

Zusammenfassung.

1. Einwände von Riesenfeld und Wachsmuth gegen eine Deutung des Ozonzerfalls von Schumacher und Sprenger werden widerlegt.

2. Es wird gezeigt, dass eine Kettentheorie in der Form, wie sie von R. u. W. vorgeschlagen wird, zu grossen Schwierigkeiten führt.

3. Es werden einige Diskussionsbemerkungen zu einem von R. u. W. vorgeschlagenen Mechanismus des photochemischen Ozonzerfalls gemacht.

---

sierten Ozonzerfall eine Analogie bestehen. Vor längerer Zeit wurden von M. Bodenstein und H.-J. Schumacher (Z. physikal. Ch. (B) 5, 233. 1929) und H.-J. Schumacher und C. Wagner (Z. physikal. Ch. (B) 5, 199. 1929) die Theorie für die Reaktion zwischen $Cl_2 + O_3$ im Licht gegeben. Eine Analogie zwischen Reaktion (10) und dem durch Cl_2 sensibilisierten Ozonzerfall besteht nicht, da die letztere über Chloratome geht.

[1]) R. u. W., loc. cit., S. 321. [2]) R. u. W. (loc. cit., S. 322) berechnen einige der Versuche von Kistiakowsky nach der Gleichung $\frac{d[O_3]}{dt} = k\,I_{\text{abs}}\,[O_3]$. Obwohl nur der Anfang dieser Versuche berücksichtigt wird, weichen die Mittelwerte der Konstanten bereits um 100 % voneinander ab (Versuch 8 und 9). [3]) H.-J. Schumacher, loc. cit.

Princeton, N. J., Danzig-Langfuhr, Mai 1926.

Die photochemische Reaktion zwischen Äthylenjodid und Jod in Lösung von Tetrachlorkohlenstoff.

Von

Hans-Joachim Schumacher und Edwin O. Wiig[1].

(Eingegangen am 1. 11. 30.)

Die Reaktion zwischen $C_2H_4J_2$ und J_2 im Licht wird untersucht. Die Reaktion ist eine Kettenreaktion. Es wird der Reaktionsmechanismus festgestellt und es werden die Geschwindigkeitskonstanten der Teilreaktionen berechnet.

Einleitung.

Von Polissar[2]) war das Gleichgewicht und die Kinetik der Reaktion $C_2H_4J_2 = C_2H_4 + J_2$ in Lösung von Tetrachlorkohlenstoff untersucht worden. Von Schumacher[3]) war diese Reaktion eingehend diskutiert und das folgende Reaktionsschema aufgestellt worden:

Bildung:

$$J_2 \rightleftarrows J + J$$
$$\left.\begin{array}{l} J + C_2H_4 \rightarrow C_2H_4J \\ C_2H_4J \rightarrow C_2H_4 + J \end{array}\right\} \text{Gleichgewicht}$$
$$C_2H_4J + J_2 \rightarrow C_2H_4J_2 + J$$

Zerfall:

$$J_2 \rightleftarrows J + J$$
$$C_2H_4J_2 + J \rightarrow C_2H_4J + J_2$$
$$\left.\begin{array}{l} C_2H_4J \rightarrow C_2H_4 + J \\ C_2H_4 + J \rightarrow C_2H_4J \end{array}\right\} \text{Gleichgewicht}$$

Dies Schema führt zu dem von Polissar experimentell gefundenen kinetischen Gesetz

$$+\frac{d[C_2H_4J_2]}{dt} = k[C_2H_4][J_2]^{3/2}$$
$$-\frac{d[C_2H_4J_2]}{dt} = k'[C_2H_4J_2][J_2]^{1/2}$$

Für die Aktivierungsenergie der Reaktion

$$J + C_2H_4J_2 \rightarrow C_2H_4J + J_2$$

war ein Wert von 11·5 kcal und für die Bildungswärme von C_2H_4J aus C_2H_4 und J ein solcher von 0·2 kcal berechnet worden. Diese Werte und die der errechneten Bindungskräfte sind entsprechend der Versuchsgenauigkeit und der gemachten Ausnahmen — es wurde angenommen, dass die im Reaktionsschema vorhandenen „Elementar-

---

[1]) Edwin O. Wiig, National Research Fellow, Harvard University, Cambridge USA. [2]) M. J. Polissar, J. Am. chem. Soc. **52**, 956. 1930. [3]) H.-J. Schumacher, J. Am. chem. Soc. **52**, 3132. 1930.

reaktionen" ganz ohne Aktivierungsenergie verlaufen, falls sie exotherm sind — nur auf einige Calorien genau.

Im folgenden wird die photochemische Reaktion untersucht, welche infolge ihrer vorauszusehenden Einfachheit interessante Ergebnisse zu liefern versprach.

Versuchsanordnung und Versuchsdurchführung.

Als Reaktionsgefäss diente ein zylindrisches Pyrexgefäss von 28 mm innerer Länge mit planen Endflächen von 50 mm Durchmesser. Es besass ein Ansatzrohr nach oben von etwa 10 mm Weite und 20 cm Länge. Als Lichtquelle wurde eine *Hg*-Quarzlampe, die in vertikaler Lage brannte, verwendet. Durch geeignete Blenden wurde dafür gesorgt, dass praktisch alles Licht, das durch die Eintrittsfläche des leeren Reaktionsgefässes eintrat, durch die Endfläche austrat. Die Lampe brannte bei 75 bis 80 Volt mit 1·8 bis 2·0 Amp.

Es wurden die folgenden Filter benutzt:

I. Noviol O. corning glass. Es absorbiert, wie Spektralaufnahmen zeigten, praktisch alles unterhalb von 3800 Å.

II. Wratten light filter Nr. 39 (duplicating). Es absorbiert alles zwischen 4800 und 6800 Å.

III. Ein Quarzgefäss von 6 mm Dicke mit planen Wänden gefüllt mit einer Lösung von Eisenammoniakalaun und etwas Schwefelsäure[1]) zur Absorption des Ultraroten.

Das Äthylenjodid wurde durch Einleiten von Äthylen in eine konzentrierte Jodlösung in trockenem Alkohol bei ständigem Rühren und mehrmaligem Zugeben von Jod hergestellt[2]). Das ausgeschiedene Äthylenjodid wurde vom anhaftenden Jod durch Waschen mit SO_2-Lösung befreit und dann mehrere Male aus Äther umkristallisiert.

Der Tetrachlorkohlenstoff (Kahlbaum, zur Analyse) wurde nach der von POLISSAR (loc. cit.) angegebenen Weise gereinigt. Die zu den Versuchen verwendete Fraktion destillierte in einem kleineren Temperaturintervall als $^1/_{25}$° C über. Dass der auf diese Weise hergestellte Tetrachlorkohlenstoff rein war, konnte daraus geschlossen werden, dass mit neu hergestelltem CCl_4 stets dieselben Versuchsergebnisse erzielt wurden, auch wenn die Einleitzeit des Chlors und die Zahl der Destillationen erhöht war.

---

[1]) WEIGERT, Optische Methoden, S. 64. [2]) SEMENOFF, Jahresberichte über die Fortschritte der Chemie, S. 483. 1864.

Der Fortschritt der Reaktion wurde durch Titration des Jods bestimmt. Da der Tetrachlorkohlenstoff einen erheblichen Ausdehnungskoeffizienten besitzt, wurden stets 5 cm³ der Äthylenjodid-Jodlösung bei 20° C genommen. Es wurde ein Überschuss von $Na_2S_2O_3$ verwendet und dann mit Jodlösung zurücktitriert. Die Lösungen waren $^1/_{200}$ norm.

Das Reaktionsgefäss war kalibriert. Die Grösse der durch Temperaturerhöhung bedingten Ausdehnung des CCl_4 konnte ziemlich genau abgeschätzt werden.

Das Reaktionsgefäss befand sich in einem Glas-(Pyrex)Thermostaten.

Die Vorversuche.

Es wurde zunächst das Spektrum einer Lösung von Äthylenjodid in Tetrachlorkohlenstoff mit dem kleinen Hilger Quarzspektrographen aufgenommen. Es zeigte sich, dass bereits bei annähernd 3800 Å die Absorption beginnt, und dass die *Hg*-Linie 365 $\mu\mu$ erheblich absorbiert wird. Es wurden nunmehr einige Versuche bei Zimmertemperatur ausgeführt. Beim Belichten einer jodfreien Lösung von Äthylenjodid ohne Filter trat ein messbarer Zerfall ein. Die Zerfallsgeschwindigkeit, die zunächst annähernd unabhängig von der Zeit war, nahm mit zunehmender Jodabscheidung ab, da offensichtlich nunmehr ein Teil des wirksamen Lichts vom Jod absorbiert wurde. Bei Verwendung von Filter I trat in der reinen $C_2H_4J_2$-Lösung kein Zerfall ein. Wie ja auch zu erwarten war, da das Äthylenjodid nicht oberhalb 3800 Å absorbiert.

Eine Lösung von Äthylenjodid und Jod zeigte auch nach stundenlangem Belichten (Filter I) nur einen geringen Zerfall.

Ein Versuch (Äthylenjodid-Jod) bei 100° zeigte dagegen eine starke Lichtreaktion. Des weiteren zeigte sich, dass die Geschwindigkeit langsam abnahm, wenn man dieselbe Lösung mehrere Male benutzte. Dies beruht offenbar darauf, dass die Gegenreaktion $C_2H_4 + J_2 = C_2H_4J_2$ merklich wird, wenn der C_2H_4-Druck im Gefäss zu gross ist. (Bei den Versuchen bei 80° und 100° war das Gefäss natürlich immer zugeschmolzen.) Infolgedessen wurden die Hauptversuche stets mit frischen Lösungen ausgeführt, d. h. nach jeder Belichtungszeit wurde die Lösung erneuert. Da die Umsätze während des Belichtens stets klein waren, war auch die gebildete C_2H_4-Menge klein, und es war nur wenig C_2H_4 gelöst, da über der Lösung ein beträchtlicher freier Gasraum vorhanden war.

Die Gegenreaktion war unter diesen Bedingungen zu vernachlässigen, wie durch Versuche direkt gezeigt wurde — der durch Belichten hervorgerufene Umsatz war der Zeit direkt proportional — und wie auch aus den Angaben von POLISSAR folgt.

Der thermische Dunkelzerfall des Äthylenjodids ist bei 100° bereits merklich. Er wurde experimentell bestimmt. Er betrug je nach der verwendeten Jodkonzentration 3 bis 15% der Lichtreaktion. Belichtet wurde immer erst dann, wenn das Reaktionsgefäss Badtemperatur angenommen hatte (nach etwa 5 Minuten).

Die Versuche.

In den folgenden Tabellen bedeutet $C_2H_4J_2$ die Anzahl von Gramm $C_2H_4J_2$ in einer Lösung von 100 cm³ bei 20° C. $Na_2S_2O_3$ entspricht dem Jodgehalt der Lösung vor der Belichtung, J_2 dem abgeschiedenen Jod während der Bestrahlung, J_2' dem ausgeschiedenen Jod nach Abzug der Dunkelreaktion. Die Angaben entsprechen Kubikzentimeter $^1/_{200}$ norm. Lösung und beziehen sich auf Titration von 5 cm³ der Lösung bei 20° C. t bedeutet die Belichtungszeit in Minuten.

Tabelle 1 gibt Versuche wieder, die den Einfluss des $C_2H_4J_2$ auf die Reaktionsgeschwindigkeit veranschaulichen. Die Lichtabsorption war unter den herrschenden Bedingungen, wie später noch gezeigt wird, bereits konstant.

Tabelle 1. Filter I. $t = 99{\cdot}7°$.

Nr.	$C_2H_4J_2$	$Na_2S_2O_3$	t	J_2	J_2'	$k = \frac{J_2'}{t \cdot C_2H_4J_2} \cdot 10^2$
1	5·00	29·40	20	8·97	8·04	8·04
2	5·00	23·99	10	5·05	4·57	9·04
3	2·46	24·52	20	4·47	4·04	8·21
4	10·00	21·63	5	5·93	5·16	10·33
5	1·00	21·34	50	6·06	5·66	11·33
6	2·50	22·83	20	5·03	4·60	9·20
16	2·50	32·83	20	5·31	4·83	9·66

Mittel: $9{\cdot}43 \cdot 10^{-2}$ Min^{-1}

Wie aus den Versuchen mit aller Deutlichkeit hervorgeht, verläuft die Geschwindigkeit proportional der Äthylenjodidkonzentration. Das Streuen der Konstanten ist sicher durch Schwankungen der Lichtintensität bedingt. (Die Gleichstromspannung in Princeton war sehr inkonstant.)

In der folgenden Tabelle ist ein Versuch mit hohem Jodgehalt angegeben.

Tabelle 2. Filter I. $t = 99{\cdot}7^\circ$ C.

Nr.	$C_2H_4J_2$	$Na_2S_2O_3$	t	J_2	J_2'	$k = \frac{J_2'}{t \cdot C_2H_4J_2} \cdot 10^2$
9	2·50	77·38	20	5·54	4·24	8·48

Das Jod hat keinen Einfluss auf die Zerfallsgeschwindigkeit.

Aus diesen Ergebnissen folgt also, dass sich bei konstanter Lichtabsorption die Reaktionsgeschwindigkeit durch eine Gleichung von folgender Form wiedergeben lässt:

$$-\frac{d[C_2H_4J_2]}{dt} = k[C_2H_4J_2]. \qquad \text{(I)}$$

Um festzustellen, ob das Licht proportional mit der Intensität oder der Wurzel hieraus in die Gleichung eingeht, wurde die Lichtintensität durch eingeschaltete, geschwärzte, feinmaschige Kupferdrahtnetze abgeschwächt. Der Einfluss des Drahtnetzes auf die Lichtintensität war durch direkte Intensitätsmessungen des durchgehenden Lichts mit der Thermosäule bestimmt worden.

Als Mittel aus drei Versuchen (Nr. 11, 12, 13) ergab sich für die Geschwindigkeitskonstante k ein Wert von $6{\cdot}42 \cdot 10^{-2}\,\text{Min}^{-1}$. Die Lichtintensität war durch den Schirm im Verhältnis 16·43:7·64 verändert worden, wobei 16·43 und 7·64 die Ausschläge des Galvanometers ohne und mit Cu-Drahtnetz im Strahlengang bedeuten. Wenn das Licht proportional seiner Intensität in die Reaktionsgleichung einginge, sollte man eine Konstante von

$$\frac{9{\cdot}43}{2{\cdot}15} \cdot 10^{-2}\,\text{Min}^{-1} = 4{\cdot}40 \cdot 10^{-2}\,\text{Min}^{-1}$$

erwarten $\left(9{\cdot}43 \text{ ist der Mittelwert von } k \text{ aus Tabelle 1 und } 2{\cdot}15 = \frac{16{\cdot}43}{7{\cdot}64}\right)$. Falls es die Wurzel aus der Intensität ist, einen Wert von

$$\frac{9{\cdot}43}{\sqrt{2{\cdot}15}} \cdot 10^{-2}\,\text{Min}^{-1} = 6{\cdot}42 \cdot 10^{-2}\,\text{Min}^{-1}.$$

$6{\cdot}42 \cdot 10^{-2}\,\text{Min}^{-1}$ stimmt mit dem experimentell gefundenen Wert exakt überein, wobei allerdings die genaue Übereinstimmung als zufällig bezeichnet werden muss, da die Einzelwerte der Konstanten

um 10 bis 15% streuen. Für die Geschwindigkeitsgleichung erhält man nunmehr den Ausdruck:

$$-\frac{d[C_2H_4J_2]}{dt} = k\sqrt{J_{\text{abs}}}[C_2H_4J_2]. \qquad \text{(II)}$$

Um den Temperaturkoeffizienten der Reaktion und hieraus ihre Aktivierungswärme zu erhalten, wurden zwei Versuche bei 80° C ausgeführt.

Tabelle 3.

Nr.	$C_2H_4J_2$	$Na_2S_2O_3$	t	J_2	J_2'	$k = \frac{J_2'}{t \cdot C_2H_4J_2} \cdot 10^2$
7	2·44	22·67	85 1/2	8·57	8·12	3·81
8	2·40	23·91	50	5·03	4·74	3·80

Mittel: $3{\cdot}80 \cdot 10^{-2}\,\text{Min}^{-1}$

Aus diesen Angaben berechnet sich ein Temperaturkoeffizient T_k zu

$$T_k = \sqrt[1{\cdot}97]{\frac{9{\cdot}43}{3{\cdot}80}} = 1{\cdot}586 \text{ pro } 10^{\circ}.$$

Diesem Temperaturkoeffizienten entspricht eine Aktivierungswärme von 12·060 kcal.

Da die Äthylenjodidkonzentrationen bei den Versuchen bei 80° und 100° C infolge der Wärmeausdehnung verschieden sind, können die aus der Titration bei 20° C erhaltenen Werte nicht direkt verglichen werden. Die Korrektion ist allerdings nur gering. Als wahren Temperaturkoeffizienten erhält man 1·57 für 10° und als Aktivierungswärme 11·78 kcal.

Bestimmung der Quantenausbeute.

Bei den Versuchen zur Bestimmung der Quantenausbeute wurden die Filter 1, 2 und 3 benutzt, so dass also im wesentlichen nur die Quecksilberlinien 4047 und 4358 Å für die Reaktion in Frage kamen.

Es wurden zwei Versuche unter diesen Bedingungen gemacht. Als Mittelwert für k ergab sich $7{\cdot}18 \cdot 10^{-2}\,\text{Min}^{-1}$ (Versuch Nr. 17 und 18).

Tabelle 4.

Nr.	$C_2H_4J_2$	$Na_2S_2O_3$	t	J_2	J_2'	$k = \frac{J_2'}{t \cdot C_2H_4J_2} \cdot 10^2$
17	2·46	29·84	20	4·19	3·74	7·61
18	2·43	28·93	20	3·77	3·32	6·75

Mittel: $7{\cdot}18 \cdot 10^{-2}\,\text{Min}^{-1}$

Aus der Absorptionskurve von Filter 2 ersieht man, dass annähernd 10 bis 15% der Linien 436 und 405 $\mu\mu$ absorbiert oder reflektiert werden. Berücksichtigt man noch die Reflektion am Filter 3, so folgt aus dem Vergleich der Konstanten der Versuche mit Filter 1 und Filter 1, 2, 3, dass rotes Licht und grünes Licht ohne wesentlichen Einfluss auf die Reaktion sind.

Die Energiemessungen wurden mit einer Moll-Thermosäule und Galvanometer ausgeführt. Die Thermosäule war mit einer „Bureau of Standard"-Lampe geeicht worden.

Um das absorbierte Licht zu bestimmen, wurde an fünf verschiedenen Stellen der vorderen und hinteren Stirnfläche des Gefässes das Licht gemessen und dann gemittelt. Es zeigte sich, dass unter den Versuchsbedingungen ($NaS_2O_3 \sim 25\ \mathrm{cm}^3$) bereits etwa 94% des wirksamen Lichts absorbiert waren. Man kann also mit konstanter Lichtabsorption rechnen. Da praktisch kein Licht, das vorn in das Reaktionsgefäss eintrat (Blenden!), seitlich austrat, liess sich das absorbierte Licht leicht bestimmen. Es ergab sich als mittlerer Ausschlag ein Wert von 44 mm (wobei die 44 durch Umrechnen auf homogenes Licht über die ganze Eintrittsfläche und Anbringung der nötigen Korrektionen erhalten wurden). Aus der Eichung ergab sich für $97 \cdot 1 \cdot 10^{-8}$ Watt pro Quadratmillimeter ein Ausschlag am Galvanometer von 91·7 mm. $97 \cdot 1 \cdot 10^{-8}$ Watt entsprechen 9·71 erg. Aus dem Ausschlag (44 mm) und der Grösse der belichteten Fläche ($25^2 \cdot \pi\ \mathrm{mm}^2$) erhält man dann:

$$9 \cdot 71 \frac{44}{91 \cdot 7} \cdot 25^2 \cdot \pi = 9 \cdot 15 \cdot 10^3\ \mathrm{erg/sec.}$$

Es wurden also je Sekunde insgesamt $9 \cdot 15 \cdot 10^3$ erg absorbiert. Als mittlere Wellenlänge des absorbierten Lichts wurde entsprechend der grösseren Intensität der 436-Linie[1]) gegenüber der 405-Linie eine solche von 424 $\mu\mu$ angenommen. Es entsprechen dann:

$$1\,h\nu = \frac{6 \cdot 57 \cdot 10^{-27} \cdot 3 \cdot 10^{-10}}{4 \cdot 24 \cdot 10^{-5}} = 4 \cdot 66 \cdot 10^{-12}\ \mathrm{erg.}$$

Die Anzahl der absorbierten Quanten ist:

$$\frac{9 \cdot 15 \cdot 10^3}{4 \cdot 66 \cdot 10^{-12}} = 1 \cdot 97 \cdot 10^{15}\ h\nu/\mathrm{sec.}$$

Die Anzahl der in der Sekunde umgesetzten Moleküle von $C_2H_4J_2$ ergibt sich auf folgende Weise: In 20 Minuten waren in 5 cm³ der

[1]) F. WEIGERT, Optische Methoden, S. 292. 1929.

Lösung (2·5 g $C_2H_4J_2$ in 100 cm³ CCl_4) (20°) 3·53 cm³ $\frac{n}{200}$ J_2 ausgeschieden (Konstante 7·18 siehe S. 50). Das Volumen der Lösung bei 20° C betrug 55 cm³. Es waren also pro Sekunde

$$3{\cdot}53 \cdot \frac{55}{5} \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{1{\cdot}2 \cdot 10^3} \cdot 10^{-5} = 8{\cdot}09 \cdot 10^{-8}\,\text{Mol} = 4{\cdot}90 \cdot 10^{16}\,\text{Moleküle}$$

umgesetzt. Man erhält hieraus eine Quantenausbeute von etwa 25, d. h. für ein absorbiertes Lichtquant werden 25 Moleküle $C_2H_4J_2$ zersetzt. Dies gilt natürlich nur für die angegebenen Versuchsbedingungen, Temperatur 100° C, 2·5 g $C_2H_4J_2$ in 100 cm³ Lösung bei 20° C, und die beschriebenen Lichtverhältnisse.

Diskussion der Versuchsergebnisse.

Die Geschwindigkeitsgleichung für den Zerfall des Äthylenjodids lautet

$$-\frac{d[C_2H_4J_2]}{dt} = +\frac{d[J_2]}{dt} = k[C_2H_4J_2]\sqrt{J_{\text{abs}}}.$$

Die Wurzel in der Gleichung deutet an, dass Jodatome, die durch eine bimolekulare Reaktion verschwinden, wesentlich für die Reaktion sind. Dass tatsächlich im wesentlichen nur das Licht wirksam ist, das J_2 zur Dissoziation bringt, war schon weiter oben gesagt worden. Rotes und grünes Licht sind ohne merklichen Einfluss. Die Bandenkonvergenzstelle des Jods liegt bei 4995 Å[1]).

Als Primärprozess der Reaktion haben wir also die Bildung von Jodatomen anzunehmen.

In Analogie zur Dunkelreaktion (siehe Einleitung) erhält man das folgende Reaktionsschema:

$$\begin{array}{llr}
1. & J_2 + E \rightarrow J + J & k_1 \\
2. & J + C_2H_4J_2 \rightarrow C_2H_4J + J_2 & k_2 \\
3. & C_2H_4J \rightleftarrows C_2H_4 + J & k_3 \\
4. & J + J \rightarrow J_2 & k_4
\end{array}$$

Als Geschwindigkeitsgleichung ergibt sich hieraus:

$$+\frac{d[J_2]}{dt} = -\frac{d[C_2H_4J_2]}{dt} = k_2\sqrt{\frac{2\,J_{\text{abs}}}{k_4}}\,[C_2H_4J_2]. \qquad \text{(III)}$$

Dies stimmt mit der empirisch gefundenen Gleichung überein, wobei dann $k = k_2\sqrt{\frac{2\,J_{\text{abs}}}{k_4}}$. Als Aktivierungsenergie der Gesamtreaktion

[1]) R. Mecke, Ann. Physik **71**, 104. 1924.

war aus dem Temperaturkoeffizienten ein Wert von 11·8 kcal erhalten worden. Nun hat k_4 sicher keine Aktivierungsenergie. Die Jodrekombination ist eine Dreierstossreaktion und dürfte in Lösung nicht von der Konzentration des gelösten Stoffes, also im wesentlichen nur von der Stosszahl abhängen. Folglich ist das, was wir gemessen haben, die Aktivierungswärme der Reaktion (2)

$$J + C_2H_4J_2 \rightarrow C_2H_4J + J_2.$$

Für die gleiche Reaktion war aus den thermischen Daten[1]) eine Aktivierungswärme von 11·5 kcal berechnet worden. Die gute Übereinstimmung der Werte ist ein Beweis für die Richtigkeit des angegebenen Mechanismus.

In Gleichung (III) ist nun alles bekannt bis auf k_2 und k_4. k_4 kann jedoch mit grosser Genauigkeit abgeschätzt werden, so dass man also k_2 berechnen kann. Da man ausserdem die Aktivierungsenergie von Reaktion 2 kennt, so kann man berechnen, auf wieviel Quadratterme die Aktivierungsenergie verteilt ist.

k_4 ist die Konstante der Jodrekombination. Die Stosszahl beträgt $3 \cdot 10^{10}$, bei einer Konzentration von 1 Mol im Liter, 100° C und einem Durchmesser von $2 \cdot 10^{-8}$ cm für das Jodatom. Rechnet man in Analogie zum Brom[2]) mit einer Lebensdauer der Jodquasimolekel von 10^{-13} Sekunden, so findet man, dass ungefähr jedes fünfte bis zehnte Quasimolekül Gelegenheit hat während seiner Lebensdauer mit einem Tetrachlorkohlenstoffmolekül zusammenzustossen. Im flüssigen Tetrachlorkohlenstoff hat man eine Konzentration von annähernd 10 Mol/Liter vor sich. Als Durchmesser des CCl_4-Moleküls wurde $5 \cdot 10^{-8}$ cm angesetzt. Nimmt man an, dass jeder fünfte Stoss stabilisierend wirkt, so kann man für k_4 den Wert 10^9 ansetzen. Wie aus den früheren Angaben hervorgeht, betrug $J_{abs} = 2 \cdot 10^{15} h\nu/\text{sec}$, also $2 J_{abs} = 4 \cdot 10^{15} = \frac{4 \cdot 15}{6{\cdot}06 \cdot 10^{23}} = 6{\cdot}6 \cdot 10^{-9}$ Einstein. Die umgesetzte Äthylenjodidmenge betrug 25 Moleküle für jedes absorbierte Quant, also im ganzen $5 \cdot 10^{16}$ Moleküle oder $8{\cdot}25 \cdot 10^{-8}$ Mol. Diesen Umsatz erhält man bei einem Äthylenjodidgehalt von 2·5 g in 100 cm³ Lösung bei 20° C, das entspricht, wenn man die Wärmeausdehnung bei der Reaktionstemperatur berücksichtigt, einer Konzentration von $8{\cdot}80 \cdot 10^{-2}$ Mol/Liter bei Versuchstemperatur.

---

[1]) H.-J. Schumacher, loc. cit. [2]) W. Jost, Z. physikal. Ch. (B) **3**, 95. 1929.

Wir haben also für Gleichung (III)

$$8{\cdot}25 \cdot 10^{-8} = k_2 \sqrt{\frac{6{\cdot}6 \cdot 10^{-9}}{10^9}} \cdot 8{\cdot}80 \cdot 10^{-2},$$

Hieraus ergibt sich für k_2 ein Wert von

$$k_2 = 3{\cdot}65 \cdot 10^2 \text{ sec}^{-1} (\text{Mol/Liter})^{-1}.$$

Die Aktivierungswärme der Reaktion 2 beträgt andererseits 11·80 kcal. Stellt man k_2 als $Z \cdot e^{-\frac{Q}{RT}}$ dar, so erhält man, da $Z = 6{\cdot}4 \cdot 10^{10}$ und $e^{-\frac{Q}{RT}} = 1{\cdot}86 \cdot 10^{-7}$ ist, $\mathbf{k_2 = 1{\cdot}2 \cdot 10^4}$ **sec^{-1} (Mol/Liter)$^{-1}$**.

Der Quotient der beiden k_2-Werte beträgt 32, derart, dass der aus dem Umsatz errechnete (Gleichung III) Wert 32mal so klein ist, wie der andere aus der Formel berechnete. Infolge des relativ komplizierten Baues des $C_2H_4J_2$-Moleküls ist ein erheblicher sterischer Faktor für die Reaktion $C_2H_4J_2 + J$ zu erwarten. Der Faktor 32 kann als solcher gedeutet werden. Hieraus folgt, dass es berechtigt ist, k_2 durch einen Ausdruck von der Form $Z \cdot f \cdot e^{-\frac{Q}{RT}}$ darzustellen. D. h., die Aktivierungsenergie ist auf nur zwei Quadratterme verteilt. Rein formal ist es natürlich gleichgültig, ob man hierfür kinetische oder Schwingungsenergie für verantwortlich hält, doch ist es vielleicht anschaulicher, die Schwingungsenergie der $C-J$-Bindung hierfür als massgebend zu halten.

Es ist interessant festzustellen, dass trotz der sicher grossen spezifischen Wärme des Äthylenjodids keine weitere Energie für die Aktivierung verfügbar ist. Man kann dies so deuten, dass man entweder annimmt, dass ein $C_2H_4J_2$-Molekül keine Energieschwankungen — etwa von der Art, wie sie von Polanyi und Wigner[1]) zur Erklärung des monomolekularen Zerfalls angenommen werden — auftreten, oder aber, dass die Wahrscheinlichkeit, dass während der Stossdauer eine Energieanhäufung in der $C-J$-Bindung auftritt, zu gering ist, um die Reaktionsgeschwindigkeit wesentlich zu beeinflussen.

Zusammenfassung.

1. Es wird die photochemische Reaktion zwischen $C_2H_4J_2$ und J_2 in Lösung von Tetrachlorkohlenstoff untersucht und gefunden, dass sich deren Geschwindigkeit durch die Gleichung

$$\frac{d[C_2H_4J_2]}{dt} = k \sqrt{J_{\text{abs}}}\, [C_2H_4J_2]$$

darstellen lässt.

[1]) Polanyi und Wigner, Z. physikal. Ch. (B) **139**, 439. 1929.

2. Die Reaktion ist eine Kettenreaktion, ihr Temperaturkoeffizient bei 100° beträgt 1·57 für 10°.

3. Die Geschwindigkeitsgleichung lässt sich aus dem folgenden Schema ableiten.

$$J_2 + E \rightarrow J + J$$
$$J + C_2H_4J_2 \rightarrow C_2H_4J + J_2$$
$$C_2H_4J \rightleftarrows C_2H_4 + J$$
$$J + J \rightarrow J_2$$

4. Das Reaktionsschema steht mit dem für die Deutung der thermischen Reaktion aufgestellten[1]) in Übereinstimmung. Die Konstanten der einzelnen Reaktionen lassen sich berechnen. Auch hier besteht Übereinstimmung mit den aus der thermischen Reaktion errechneten Daten. Es ist zu betonen, dass bei der Reaktion zwischen $C_2H_4J_2$ und J nur zwei Quadratterme für die Verteilung der Aktivierungsenergie zu berücksichtigen sind.

Die Arbeit wurde im Sommersemester 1930 im Physikalisch-chemischen Institut der Universität Princeton, New Jersey USA. ausgeführt. Herrn Prof. Taylor danken wir für die liebenswürdige Gastfreundschaft in seinem Institut. Dem International Education Board bzw. dem National Research Council danken wir für die Gewährung zweier Stipendien.

---

[1]) H.-J. Schumacher, J. Am. chem. Soc. **52**, 3132. 1930.

Berlin, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.
Harvard Cambridge USA. Oktober 1930.

Die Entzündung von Knallgas durch elektrische Funken.

Von

A. Kowalsky.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 20. 10. 30.)

In der vorliegenden Arbeit sind die Ergebnisse einer experimentellen Untersuchung der Entflammungserscheinung des Gemisches $2H_2 + O_2$ durch elektrische Funken dargelegt. Es wird eine untere Druckgrenze gefunden, unterhalb der keine Entflammung mehr auftritt. Eine Verstärkung des Funkens oder Erhöhung der Temperatur erniedrigt die Druckgrenze um einen bestimmten Betrag. Die untere Grenze der Selbstentflammung bei 450° C und der durch Zündung stimmen überein.

Es wurde die Entflammungserscheinung des $2H_2-O_2$-Gemisches beim Durchschlagen einer Funkenentladung untersucht. Das Gasgemisch wurde elektrolytisch dargestellt, zur Trocknung durch eine mit flüssiger Luft gekühlte Falle und dann in das evakuierte Reaktionsgefäss geleitet. Das Reaktionsgefäss, das die Funkenstrecke enthielt, war ein zylindrisches Duranglasgefäss von 30 mm Durchmesser. Die Elektroden, Silberkügelchen von 5 mm Durchmesser, waren an zwei im Reaktionsgefäss eingeschmolzenen Platindrähten angelötet: die Funkenstrecke betrug 0·2 mm. Die Funken wurden mit Hilfe einer Kondensatorbatterie, die auf ein konstantes Potential geladen war, erzeugt. Nachdem das Reaktionsgefäss mit dem Gasgemisch gefüllt war, wurde durch rasches Umschalten der Kondensatoren die Entladung erzeugt und das Vorhandensein oder Fehlen der Entzündung an einem Manometer beobachtet. Es ergab sich, dass eine ganz bestimmte Druckgrenze existiert, unterhalb der sich das Gemisch durch Funken der gegebenen Stärke nicht entzünden lässt. Mit Zunahme der Funkenstärke, d. h. in unseren Versuchen mit Vergrösserung der Kapazität der Kondensatoren (das Potential blieb stets konstant) sinkt die Druckgrenze bis zu einer bestimmten Grenze ab. Ist diese Grenze erreicht, so hat eine weitere Erhöhung der Funkenstärke keinen Einfluss mehr.

Die Versuchsergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

C	0·04	0·05	0·07	0·1	0·17	0·2	0·4	0·6	0·8	1	2
p	55	55	48	36	33	36	20	20	18	18	17

C ist die Kapazität der Kondensatoren in Mikrofarad und p der Druck in Millimeter Hg. Die Kondensatoren waren bis auf 1900 Volt geladen, die Versuchstemperatur betrug 20° C.

Trägt man auf der Ordinatenachse den Druck und auf der Abszisse die Kapazität auf, so erhält man die Kurven der Fig. 1.

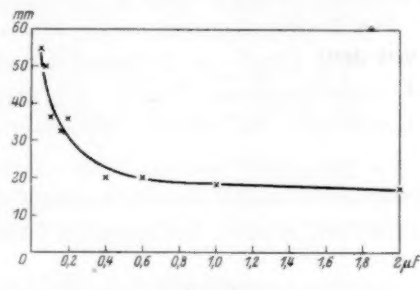


Fig. 1.

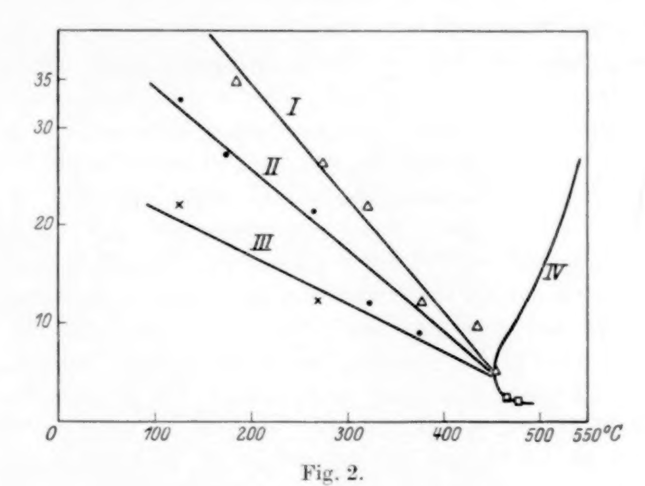


Fig. 2.

Es ist nun noch der Einfluss der Temperatur untersucht worden. Die Ergebnisse zeigen die Kurven der Fig. 2. Auf der Ordinatenachse ist die Dichte des Gases angegeben, wobei als Einheit die Dichte bei 0° C und 1 mm Druck genommen ist. Auf der Abszisse ist die Temperatur in Celsiusgrad angegeben. Diese Versuche wurden bei denselben Bedingungen, wie die oben beschriebenen ausgeführt, mit der Ausnahme, dass sich jetzt das Reaktionsgefäss in einem Ofen befand.

Die Geraden *I*, *II* und *III* entsprechen den Funken von den Kondensatoren mit 0·03, 0·2 und 1 Mikrofarad Kapazität. Die Kondensatoren waren auf 1500 Volt geladen. Rechts von der Kurve *IV* liegt das Temperaturgebiet und die Gasdichte, bei welchen die Selbstentzündung auftritt, wie sie von HINSHELWOOD und THOMPSON[1]) und in unserem Laboratorium gefunden war[2]).

Wie man aus Fig. 2 ersieht, stimmt die Druckgrenze der Entzündung bei 450° mit dem Druck der Selbstentzündung überein. Die auf der Kurve *IV* aufgetragenen Punkte entsprechen der Selbstentflammung des Gemisches. Sie sind in demselben Gefäss erhalten.

Herrn Prof. SEMENOFF, unter dessen Leitung diese Arbeit ausgeführt wurde, möchte ich meinen herzlichsten Dank aussprechen.

[1]) HINSHELWOOD und THOMPSON, Pr. Roy. Soc. (A) **5**, 122. 1929. [2]) KOPP, KOWALSKY, SAGULIN und SEMENOFF, Z. physikal. Ch. (B) **6**, 307. 1930.

Leningrad, Physikalisch-technisches Röntgen-Institut.

Die Struktur einer organischen Molekülverbindung.

Von

Eduard Hertel und Hans Kleu.

(Aus der physikalisch-chemischen Abteilung des Chemischen Instituts der Universität Bonn.)

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 27. 10. 30.)

Die Kristallstruktur der Molekülverbindung des 4,6-Dinitro-1,3-xylols mit Acenaphthen im Molekularverhältnis 1:1 sowie die der Komponenten wurde röntgenographisch untersucht und unter Hinzuziehung chemischer Gesichtspunkte diskutiert.

Einleitung.

Obschon die organischen Molekülverbindungen in steigendem Masse Bedeutung gewinnen für die Chemie der Färbungs- und Gerbungsprozesse, der physiologischen Vorgänge und der analytischen Methoden, haben sie bei den Physikochemikern bisher nur wenig Interesse gefunden. O. Dimroth[1]) untersuchte die heterogenen Gleichgewichte gelöster Molekülverbindungen mit Bodenkörpern, H. v. Halban[2]) konnte in Lösungen einer binären Molekülverbindung (Anthracen—Pikrinsäure) das Massenwirkungsgesetz ausgezeichnet bestätigen. H. Ley und R. Grau[3]) untersuchten mit Hilfe elektrochemischer und spektrographischer Methoden Lösungen von „Komplextautomeren", und E. Hertel[4]) konnte mit physikalisch-chemischen Methoden zur Auffindung der „Komplexisomerie" gelangen. S. Skraup und M. Eisemann[5]) verdanken wir Studien über den Einfluss der Molekülverbindungsbildung auf die Dichte. Am häufigsten ist die Methode der „thermischen Analyse" in der Chemie der organischen Molekülverbindungen angewandt worden, sei es, um Existenz und Zusammensetzung nachzuweisen (Kremann, Pfeiffer, Rheinboldt u. a.), sei es, um phasentheoretische Fragen zu beantworten[6]).

---

[1]) O. Dimroth, Lieb. Ann. **438**, 58. 1924. [2]) H. v. Halban und E. Zimpelmann, Z. physikal. Ch. **117**, 461. 1925, dort auch ältere Literatur. [3]) H. Ley und R. Grau, Z. physikal. Ch. **100**, 271. 1922. [4]) E. Hertel, Ber. Dtsch. chem. Ges. **57**, 1559. 1924. Lieb. Ann. **451**, 179. 1926. [5]) S. Skraup und M. Eisemann, Lieb. Ann. **449**, 1. 1926. [6]) E. Hertel und J. van Cleef, Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**, 1545. 1928.

Alle diese Arbeiten beschäftigen sich mit der Existenz, dem Nachweis und dem Verhalten der Molekülverbindungen, sie vermögen nichts auszusagen über ihre Konstitution. Hier ist noch ein wichtiges Strukturproblem offen. Die präparativen Arbeiten P. Pfeiffers haben zum Ergebnis gehabt, dass für einige Klassen von Molekülverbindungen nachgewiesen werden konnte, welche Atomgruppen in den einzelnen Komponenten für das Zustandekommen der Molekülverbindungen verantwortlich zu machen seien. Auf Grund zahlreicher experimenteller Befunde konnte P. Pfeiffer[1]) seine „Lokalisationstheorie der Restaffinitätskräfte" aufstellen, die weitgehender Anwendungen fähig ist. Aber über den strukturellen Aufbau der Molekülverbindungen vermag die Lokalisationstheorie auch keine Auskunft zu geben. Da die uns zu Gebote stehenden Methoden der röntgenographischen Strukturanalyse bereits zur Aufklärung der Kristallstruktur verhältnismässig einfach gebauter organischer Stoffe nicht ausreichen, erscheint es aussichtslos, die Struktur kristallisierter Molekülverbindungen mit rein röntgenographischen Mitteln aufzuklären. Wir müssen, um zu einer Vorstellung über den Bau solcher Gebilde zu gelangen, das Gebiet der reinen Strukturanalyse verlassen und uns auf spekulative Wege begeben in dem Sinne, den E. Hertel[2]) vor kurzem vorgeschlagen hat. Es soll im folgenden versucht werden, mit Hilfe der bekannten chemischen Eigenschaften der aromatischen Polynitrokörper und der aromatischen Kohlenwasserstoffderivate, unter Hinzuziehung röntgenographisch ermittelter Abmessungen und Symmetrieverhältnisse das Modell einer Molekülverbindung solcher Körper zu entwerfen. Des hypothetischen Charakters des gewonnenen Modells sind wir uns durchaus bewusst, es steht jedoch im Einklang mit allen Kenntnissen, die wir über die Eigenschaften des betreffenden Körpers haben.

Wir wollen unsere Vorstellungen über den Aufbau der Molekülverbindung des 4,6-Dinitro-1,3-xylols mit Acenaphthen im Molekularverhältnis 1:1 mitteilen. Es handelt sich um einen typischen Repräsentanten jener grossen Klasse von Verbindungen aromatischer Polynitrokörper mit aromatischen Kohlenwasserstoffderivaten, die von A. Werner, P. Pfeiffer, R. Kremann, J. Sudborough u. a. gründlich untersucht worden sind. P. Pfeiffer formuliert die Konstitution dieser Verbindungen durch das Symbol

$$Ar^1(NO_2)_x \ldots Ar^2,$$

[1]) P. Pfeiffer, Z. anorg. Ch. **137**, 275. 1924. [2]) E. Hertel, Z. physikal. Ch. (B) **7**, 188. 1930.

wodurch er zum Ausdruck bringen will, dass die die Komponenten aneinander bindenden Restaffinitätskräfte zwischen den Nitrogruppen der nitroiden und den ungesättigten Ringkohlenstoffatomen der anderen Komponente wirkend zu denken sind. Für die Richtigkeit dieser Auffassung konnte E. HERTEL[1]) vor kurzem eine experimentelle Stütze durch die Angabe der Lagerung der Moleküle einfacher Dinitrokörper im Kristallgitter erbringen. Es zeigte sich, dass brauchbare Vorstellungen über die Gitterstruktur dieser Verbindungen zu entwickeln waren, wenn man annahm, dass beim Zustandekommen des Kristallgitters die von den Nitrogruppen eines Moleküls ausgehenden Nebenvalenzkräfte gegen die von den unbelasteten Ringkohlenstoffatomen benachbarter Moleküle abgesättigt werden und so als Gitterkräfte mitfungieren. Um zu einer Vorstellung über den strukturellen Aufbau des genannten Vertreters der beschriebenen Klasse von Molekülverbindungen zu gelangen, sind wir so verfahren, dass wir zunächst die Kristallstruktur der beiden Komponenten für sich untersucht haben mit dem Hauptziel, etwas Näheres über Abmessungen und Raumbeanspruchung ihrer Moleküle zu erfahren. Sodann wurde die kristallisierte Molekülverbindung untersucht, wobei sich auffällige Beziehungen zwischen den Abmessungen ihres Elementarkörpers und den Abmessungen der Elementarkörper ihrer Komponenten ergaben. Dann wurde der strukturelle Aufbau der Molekülverbindung diskutiert.

Die Kristallstruktur des Acenaphthens.

Das dem rhombischen System angehörige Acenaphthen wurde von W. H. BRAGG[2]) röntgenographisch untersucht. Durch Drehaufnahmen (Schichtliniendiagramme) um die kristallographischen Hauptachsen konnten wir die BRAGGschen Angaben über die Dimensionen des Elementarkörpers bestätigen.

$J_a = 14{\cdot}2$ Å, $J_b = 8{\cdot}3$ Å, $J_c = 7{\cdot}26$ Å. 4 Moleküle im Elementarkörper.

Bezüglich der Interpretation der Lage der Moleküle im räumlichen Gitter können wir uns jedoch den BRAGGschen Vorstellungen nicht anschliessen. Die Auswertung von Diagrammen nach der Methode von WEISSENBERG-BÖHM ergibt folgende Interferenzgesetzmässigkeiten:

(h 0 0) tritt nur in geraden Ordnungen auf,
(0 k 0) zeigt Interferenzen in allen Ordnungen,

[1]) E. HERTEL, loc. cit. [2]) W. H. BRAGG, Pr. Roy. Soc. **34**, 33. 1921. **35**, 167. 1923.

($0\,0\,l$) löscht aus, wenn l ungerade ist,
($h\,0\,l$) löscht aus, wenn l ungerade ist,
($h\,k\,0$) zeigt keine systematischen Auslöschungen,
($0\,k\,l$) zeigt keine systematischen Auslöschungen,
($h\,k\,l$) zeigt keine systematischen Auslöschungen.

Die auftretenden Interferenzen schliessen das Vorliegen eines flächen- oder körperzentrierten Translationsgitters aus. Wenn das Acenaphthen der holoedrischen Klasse angehört, wofür alle kristallographischen Untersuchungsergebnisse sprechen, und die systematische Auslöschung: ($h\,0\,l$) löscht aus, wenn l ungerade ist, durch die Raumgruppe bedingt ist, so liegt Raumgruppe V_h^5 vor. Diese Raumgruppe ist charakterisiert durch folgende Symmetrieelemente:

Parallel zur a-Achse [1 0 0] Digyren durch
$0\,0\,0$, $0\,\frac{1}{2}\,0$, $0\,0\,\frac{1}{2}$, $0\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}$.

Parallel zur b-Achse [0 1 0] Digyren durch
$0\,0\,\frac{1}{4}$, $0\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{4}$, $0\,0\,\frac{3}{4}$, $\frac{1}{2}\,0\,\frac{3}{4}$.

Parallel zur c-Achse [0 0 1] Helicodigyren durch
$0\,0\,0$, $0\,\frac{1}{2}\,0$, $\frac{1}{2}\,0\,0$, $\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,0$.

Parallel zur a-Ebene (1 0 0) Spiegelebenen durch
$0\,0\,0$, $\frac{1}{2}\,0\,0$.

Parallel zur b-Ebene (0 1 0) Gleitspiegelebenen mit der Gleitungskomponente $\frac{c}{2}$ durch
$0\,0\,0$, $0\,\frac{1}{2}\,0$.

Parallel zur c-Ebene (0 0 1) Spiegelebenen durch
$0\,0\,\frac{1}{4}$, $0\,0\,\frac{3}{4}$.

Symmetriezentren in
$0\,0\,0$, $\frac{1}{2}\,0\,0$, $0\,\frac{1}{2}\,0$, $\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,0$, $0\,0\,\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}\,0\,\frac{1}{2}$, $0\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}$,
wenn als Koordinatenanfangspunkt der Schnittpunkt einer Helicodigyre parallel [0 0 1] mit einer Digyre parallel [1 0 0] gewählt wird.

Die von der Raumgruppe V_h^5 geforderten Symmetriebedingungen sind erfüllt durch ein Molekülgitter, das folgendermassen aufgebaut wird: Ein Molekül Acenaphthen I wird so gelegt, dass seine „Ringebene" parallel (0 0 1) und die Verbindungslinie der beiden mittleren Kohlenstoffatome parallel [0 1 0] fallen. Ein zweites II reiht sich in Richtung [1 0 0] im Abstand $\frac{J_a}{2}$ an, ein drittes I_a im Abstand J_a. Während I und I_a identische Lage haben, weicht die Lage von II gegen die Lage von I und I_a ab. In Richtung [0 1 0] hat der Schwer-

punkt des Acenaphthenmoleküls einen Freiheitsgrad, dessen Parameter noch nicht bestimmt werden kann. Es ist möglich — und sogar wahrscheinlich —, dass Molekül *II* gegen *I* um 180° um [1 0 0] gedreht ist, so dass die Lagerung (Kette) in Richtung der *a*-Achse durch folgendes Schema (Fig. 1) charakterisiert werden kann:

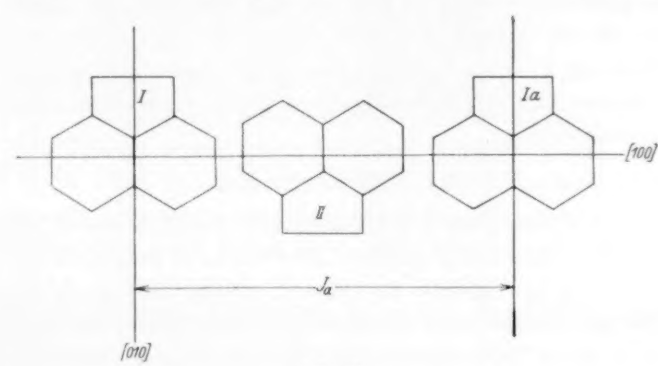


Fig. 1.

Durch Spiegelung an (0 1 0) und Gleitung um $\frac{J_c}{2}$ erhält man eine zweite Kette: Molekül *III*, *IV*, III_a usw., die sich der ersten im Abstand $\frac{J_c}{2}$ überlagert. Durch Wiederholung dieser Gleitspiegelung ergibt

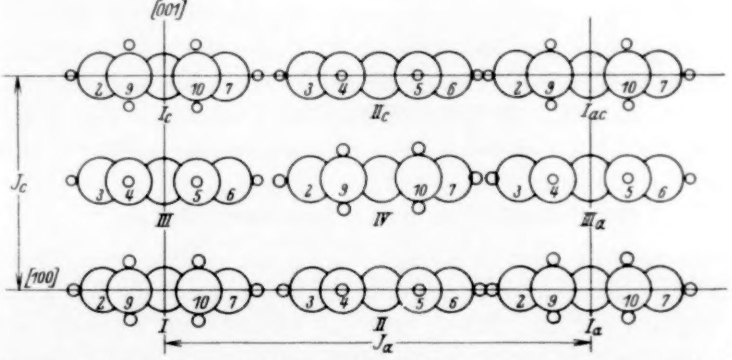


Fig. 2. Blick auf das Modell des Acenaphthengitter in Richtung [0 1 0].

sich im Abstand J_c die der ersten Kette identische I_c, II_c, I_{ac} usw. Das so entstandene Netzgitter parallel (0 1 0) (Fig. 2) wiederholt sich im Abstand J_b durch Translation parallel [0 1 0]. So wird das gesamte Raumgitter aufgebaut und alle Symmetriebedingungen werden erfüllt.

In Richtung parallel [1 0 0] würde das Molekül 7·1 Å beanspruchen, in Richtung [0 1 0] 8·3 Å, der Abstand „identischer Ringebenen“ würde 7·26 Å betragen, durchweg Werte, die mit unseren Kenntnissen über Raumbeanspruchung der Atome und ihre Verkettung in Einklang zu bringen sind. Dass sich für die Platzbeanspruchung des Acenaphthenmoleküls parallel [1 0 0] bei uns ein kleinerer Wert ergibt, als BRAGG für die entsprechende Richtung bei Naphthalin fand, kann seine Erklärung in der besseren „Packung“ finden, ermöglicht durch die Aufeinanderfolge der Moleküle *I* und *II* in „nichtidentischer Lage“ im Acenaphthengitter.

4, 6-Dinitro-1, 3-xylol.

Über den Kristallbau des 4, 6-Dinitro-1, 3-xylols hat E. HERTEL[1]) vor kurzem berichtet. Wir glauben aber die Interpretation des Gitterbaues ein wenig korrigieren zu müssen, indem wir die *b*-Achse und die *c*-Achse ihre Funktionen vertauschen lassen. MARK und HENGSTENBERG[2]) haben am Diphenyl gezeigt, dass die Länge dieses Moleküls 9·45 Å beansprucht (Phenanthren 9·52 Å und Fluoren 9·42 Å). Die Identitätsperiode 5·49 Å würde also ausreichen für die Aufnahme eines Moleküls Dinitroxylol in der 2—5-Richtung, die damit in Richtung [0 1 0] fiele, und die Identitätsperiode J_c würde den Abstand der Molekülebenen messen. Wir fanden beim *m*-Dinitrobenzol für den Abstand der Molekülebenen 3·8 Å, einen Wert, der der senkrechten Aufeinanderfolge identisch gelagerter Moleküle parallel ihrer Ringebene entspricht. Der fast doppelt so grosse Wert 7·2 Å entspräche dem Abstand identischer Moleküle bei Zwischenlagerung parallel angeordneter Moleküle in nicht identischer Lagerung. Die Differenz zwischen 2 × 3·8 Å und 7·2 Å kann als ein „Packungseffekt“ gedeutet werden.

Die Kristallstruktur der Molekülverbindung.

Acenaphthen und 4, 6-Dinitro-1, 3-xylol bilden eine Molekülverbindung, die die Komponenten im Molekularverhältnis 1 : 1 enthält, wie aus der chemischen und der thermischen Analyse hervorgeht. Die Verbindung ist gelb, schmilzt bei 85° C und kristallisiert aus Essigsäureäthylester in derben Kristallen, die dem monoklinen System angehören und zur Zwillingsbildung neigen. Ihr spez. Gewicht ist 1·260.

[1]) E. HERTEL, Z. physikal. Ch. (B) **7**, 188. 1930. [2]) I. HENGSTENBERG und H. MARK, Z. Krist. **70**, 283. 1923.

Die Abmessungen des Elementarkörpers sind:

$$J_a = 18{\cdot}5\ \text{Å},\ J_b = 14{\cdot}2\ \text{Å},\ J_c = 7{\cdot}25\ \text{Å},\ \beta = 103°.$$

Die Auswertung der WEISSENBERG-Diagramme ergab folgende Interferenzgesetzmässigkeiten:

$h\,0\,0$ tritt nur in geraden Ordnungen auf,
$0\,k\,0$ tritt nur in geraden Ordnungen auf,
$0\,0\,l$ tritt nur in geraden Ordnungen auf,
$h\,0\,l$ löscht aus, wenn h ungerade ist,
$h\,k\,0$ zeigt keine systematischen Auslöschungen,
$0\,k\,l$ zeigt keine systematischen Auslöschungen,
$h\,k\,l$ zeigt keine systematischen Auslöschungen.

Wenn die systematischen Auslöschungen $0\,k\,0$ löscht aus, wenn k ungerade ist und $h\,0\,l$ löscht aus, wenn h ungerade ist, durch die Raumgruppe bedingt sind, so liegt Raumgruppe C_{2h}^5 vor, die bei monoklin kristallisierenden Stoffen so häufig angetroffen wird.

Diese Raumgruppe ist charakterisiert durch die Symmetrieelemente:

Parallel zur b-Achse [0 1 0] Helicodigyren durch

$$0\,0\,0,\ \tfrac{1}{2}\,0\,0,\ 0\,0\,\tfrac{1}{2},\ \tfrac{1}{2}\,0\,\tfrac{1}{2}.$$

Parallel zur b-Ebene (0 1 0) Gleitspiegelebenen mit der Gleitungskomponente $\frac{a}{2}$ durch $0\,0\,0,\ 0\,\tfrac{1}{2}\,0$.

Symmetriezentren in

$$\tfrac{1}{4}\tfrac{1}{4}0,\ \tfrac{1}{4}\tfrac{3}{4}0,\ \tfrac{1}{4}\tfrac{1}{4}\tfrac{1}{2},\ \tfrac{1}{4}\tfrac{3}{4}\tfrac{1}{2},\ \tfrac{3}{4}\tfrac{1}{4}0,\ \tfrac{3}{4}\tfrac{3}{4}0,\ \tfrac{3}{4}\tfrac{1}{4}\tfrac{1}{2},\ \tfrac{3}{4}\tfrac{3}{4}\tfrac{1}{2}.$$

Vergleicht man die Abmessungen der Elementarkörper der drei Stoffe

	J_a	J_b	J_c
Acenaphthen	14·2	8·3	7·26
Dinitroxylol	11·5	5·6	7·1
Molekülverbindung	18·5	14·2	7·25

so fällt zunächst auf, dass die Identitätsperiode J_c für alle drei nahezu den gleichen Wert hat. Werte von der Grösse etwa 7 Å trifft man bei der Untersuchung aromatischer Stoffe und Molekülverbindungen häufig an. Wir halten diese Grösse für den Abstand identischer Ringebenen im Gitter. In der zweiten Kolonne ergibt die Summe der J_b-Werte der Komponenten 13·9 Å, fast $J_b = 14{\cdot}2$ Å der Molekülverbindung. Nach der ersten Kolonne ist die Summe von $\frac{J_a}{2}$ des Acenaphthens und J_a des Dinitroxylols gleich 18·6 Å gegenüber 18·5 Å,

die für J_a der Molekülverbindung gefunden wurden. Diese auffälligen Beziehungen veranlassen uns, unter Hinzuziehen der Symmetrieforderungen der Raumgruppe folgendes Modell des strukturellen Aufbaues der kristallisierten Molekülverbindung zu geben.

Reihen wir Acenaphthen- und Dinitroxylolmoleküle in der Richtung [1 0 0] abwechselnd so aneinander, dass ihre „Ringebenen" parallel (0 0 1), ihre a-Richtungen parallel [1 0 0] und ihre b-Richtungen parallel [0 1 0] liegen, so ergibt sich eine Kette, wie sie durch die obere Reihe der Fig. 3 zur Darstellung kommt. Durch Ausführung

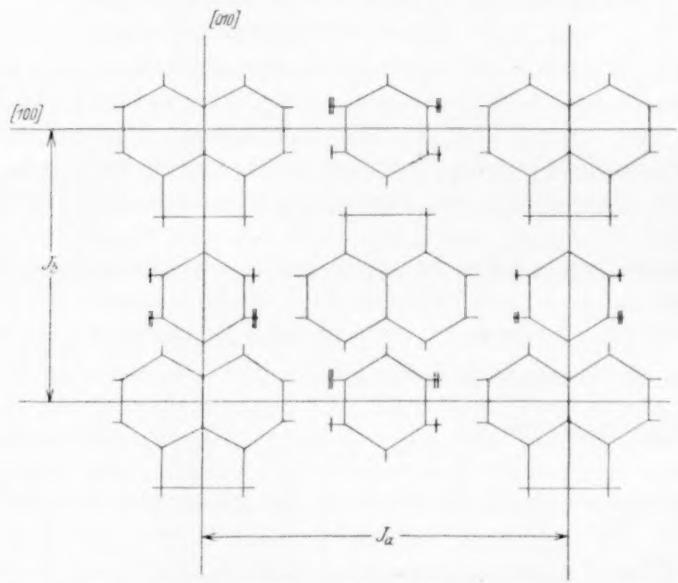


Fig. 3. Plan der Molekülllagerung im Modell der Molekülverbindung Acenaphthen-Dinitroxylol.

der Gleitspiegelung an (0 1 0) mit der Gleitungskomponente $\frac{a}{2}$ ergibt sich eine zweite Kette, durch Wiederholung der Gleitspiegelung eine dritte, die mit der ersten wieder identisch ist. So entsteht das Netz parallel (0 0 1), das durch Fig. 3 schematisch dargestellt wird. Durch die Zeichen —ı— und —ıı— soll die Lage der Substituenten (Nitro- bzw. Methylgruppen) angedeutet werden. Welches Zeichen NO_2, welches CH_3 entspricht, kann nicht entschieden werden, ist jedoch ziemlich belanglos. Ausserdem hat man in Richtung [0 1 0] einen Freiheitsgrad, dessen Parameter nicht bestimmt wurde. Um zum räumlichen

Gitter zu gelangen, führen wir die Schraubung um eine Achse parallel [0 1 0] im Abstand $\frac{J_c}{4}$ von (0 0 1) mit der Schraubungskomponente $\frac{b}{2}$ aus. Wir gelangen so zu einer zweiten Netzebene, die im Abstand $\frac{J_c \cdot \sin\beta}{2}$ über bzw. unter der ersten Netzebene liegt mit gleicher Belastung, aber um 180° gedreht und um $\frac{J_b}{2}$ verschoben. Einen Schnitt parallel (0 1 0) gibt Fig. 4.

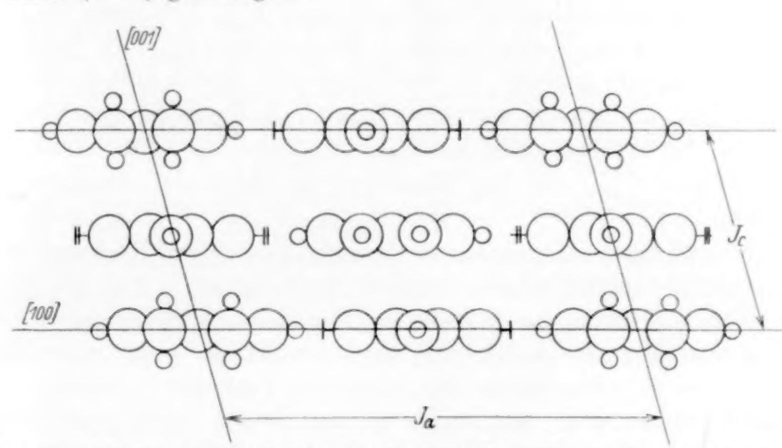


Fig. 4. Blick auf das Modell der Molekülverbindung Acenaphthen-Dinitroxylol in Richtung [0 1 0].

Betrachten wir ein beliebiges Dinitroxylolmolekül, so sehen wir, dass seine Nitrogruppen sowohl in Richtung [1 0 0] als auch in Richtung [0 0 1] sich in unmittelbarer Nachbarschaft von Ringkohlenstoffatomen angrenzender Acenaphthenmoleküle befinden. Durch die Absättigung der Restaffinitäten der Nitrogruppen gegen die benachbarten Kohlenstoffatome kommt die Bindung der Komponentenmoleküle zustande und wird der strukturelle Aufbau des Kristallgitters bestimmt. Die Restaffinitätskräfte wirken als Gitterkräfte. Die Bildung der Molekülverbindung ist mit einer Vergrösserung der Raumbeanspruchung um 4·5% verbunden, da das Molvolumen der Verbindung 278 cm³ um 12 cm³ grösser ist, als die Summe der Molvolumina der Komponenten: 136·5 (Dinitroxylol) + 129·5 (Acenaphthen) = 266 cm³. Die „Packung“ ist also in der Molekülverbindung weniger dicht als in den Komponenten. Die Restaffinitätskräfte zwingen der Verbindung das voluminöse Gitter auf.

Strenge Definition des Begriffs „Molekülverbindung".

Eine kristallisierte Phase, die zwei verschiedene Molekülarten in stöchiometrischem Verhältnis enthält, kann nur dann als Molekülverbindung bezeichnet werden, wenn sie ein eigenes Raumgitter aufbaut, in dem jedem Molekül bestimmte Lagekoordinaten zugeordnet sind. E. Hertel und G. Römer werden an weiteren Beispielen zeigen, dass das Gitter einer Molekülverbindung völlig unabhängig sein kann von dem der Komponenten. 1,3,5-Trinitrobenzol bildet ein einfaches rhombisches Translationsgitter (Raumgruppe V_h^{11}), Anthracen ein einfaches monoklines Translationsgitter (Raumgruppe C_{2h}^5), die Molekülverbindung (1:1) dagegen ein zentriertes monoklines Gitter (Raumgruppe C_s^4). In dem von uns behandelten Falle liegen die Verhältnisse ähnlich. Acenaphthen gehört der Raumgruppe V_h^5, Dinitroxylol der Raumgruppe C_{2h}^2, die Molekülverbindung (1:1) der Raumgruppe C_{2h}^5 an.

Wie E. Hertel und J. van Cleef[1]) gezeigt haben, kann sich N-Dimethyl-β-naphthylamin an 2,4,6-Trinitroanisol in zwei verschiedenen Weisen addieren. Je nach den Bedingungen (Temperatur, Lösungszustand) entsteht entweder ein roter Körper vom Schmp. 65° oder ein gelber vom Schmp. 190°. Letzterer kann nicht wieder in die Komponenten zerlegt werden, er ist das Pikrat einer quaternären Ammoniumbase, ein typisches Salz, das beim Auflösen höchstens in Ionen dissoziieren kann. Hingegen zerfällt der rote Körper beim Auflösen weitgehend in die Komponenten. Nur ihn können wir als Molekülverbindung bezeichnen.

Auf Grund des gesamten Erfahrungsmaterials müssen wir zu folgender Definition einer Molekülverbindung gelangen. Eine organische Molekülverbindung ist ein kristallisierter Körper, der durch das Zusammentreten zweier verschiedener Molekülarten in stöchiometrischem Verhältnis zu einem Kristallgitter entsteht, das unabhängig vom Kristallbau der kristallisierten Komponenten ist (im Gegensatz zur Mischkristallbildung) und in dem jedem Schwerpunkt der Komponentenmoleküle bestimmte Koordinaten zugeordnet sind. Im Schmelzfluss und in der Lösung zerfällt die Molekülverbindung teilweise — unter Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes — in die Komponenten, die sich in der flüssigen Phase in ihrer ursprünglichen Form befinden.

---

[1]) E. Hertel und J. van Cleef, Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**, 1545. 1928.

Experimenteller Teil.

Die Kristallbaubestimmung der untersuchten Stoffe wurde mit Hilfe eines Röntgengoniometers nach WEISSENBERG-BÖHM in der Weise durchgeführt, die der eine von uns kürzlich beschrieben hat[1]). Daselbst sind auch die experimentellen Befunde am 4,6-Dinitro-1,3-xylol mitgeteilt worden (S. 199).

Acenaphthen.

Das Acenaphthen wurde aus Eisessig in gut ausgebildeten klaren, säulenförmigen Kristallen erhalten, die unter dem Orthoskop gerade Auslöschung in Richtung der Nadelachse und senkrecht dazu zeigten. Die kristallographischen Befunde BILLOWS konnten bestätigt werden. An den rhombischen Kristallen sind folgende Flächen ausgebildet:

die Endflächen: {0 1 0} {1 0 0},
die Prismen: {1 1 0},
die Pyramiden: {1 1 1}.

Die Dichte des kristallisierten Acenaphthens wurde im Pyknometer bestimmt: 1. 1·189, 2. 1·188[2]).

Nach der Methode von WEISSENBERG wurden die Äquatoren der Drehaufnahmen um die kristallographischen Hauptachsen aufgenommen und mit Hilfe der quadratischen Form für das rhombische Gitter indiziert. Mit Sicherheit wurde die Auslöschung folgender Reflexe nachgewiesen:

100	001	101	103
300	003	201	105
500	005	301	
700		401	
		501	
		601	
		701	

Dagegen konnten mit Sicherheit nachgewiesen werden die Interferenzen folgender Netzebenen:

002	011	012	013	200	010	102	110	104
004	021	022	023	400	020	202	210	
	031	032	033	800	030	302	310	
	041	042	043		040	502	410	
	051	052			050	602	510	
						702	610	
							710	

[1]) E. HERTEL, Z. physikal. Ch. (B) **7**, 188. 1930. [2]) In BEILSTEIN V, S. 586, 1922, ist die Dichte des Acenaphthens falsch angegeben, der Wert bezieht sich auf eine alkoholische Acenaphthenlösung.

Es treten also die Interferenzen von Netzebenen auf, für die $h+k$, $h+l$, $k+l$ und $h+k+l$ ungerade ist; das Gitter ist also weder flächen- noch körperzentriert. Die Diskussion der Raumgruppe erfolgte im theoretischen Teil.

Die Molekülverbindung.

Das für die Untersuchung verwandte Dinitroxylol wurde von der Firma Landau & Fränkel, Berlin, bezogen und durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Brombenzol rein erhalten (Schmp. 93·5°). Acenaphthen wurde durch Umkristallisieren aus Eisessig rein erhalten (Schmp. 95°).

Aus einer warmen Eisessiglösung, die Acenaphthen und überschüssiges Dinitroxylol enthält, kristallisiert die Molekülverbindung rein aus (Schmp. 85°).

Analyse:

Gramm Substanz	Gramm CO_2	Prozent C gef.	Prozent C ber.	Gramm H_2O	Prozent H gef.	Prozent H ber.
0·1562	0·3944	68·8	68·6	0·0713	5·1	5·15
0·1766	0·4451	68·79	68·6	0·0807	5·11	5·15

0·2342 g Substanz 16·4 cm³ N_2 (762 mm, 20°) 8·18% N gef., 8·0% N ber.

Auftau-Schmelzpunktsdiagramm:

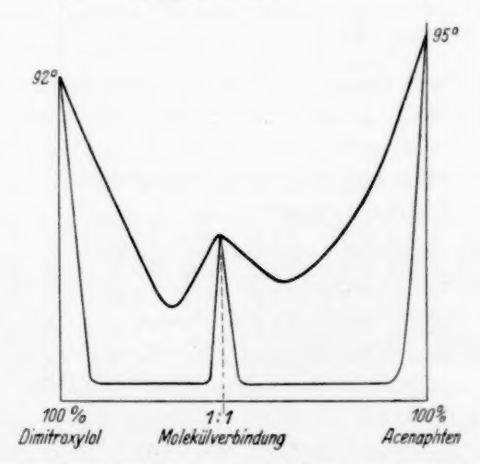


Fig. 5. Auftau-Schmelzpunktsdiagramm des Systems Acenaphthen-Dinitroxylol. Obere Kurve: Schmelzpunktskurve. Untere Kurve: Auftaupunktskurve.

Zunächst wurde das Diagramm Acenaphthen—Dinitroxylol aufgenommen. Um das so gewonnene Resultat zu erhärten, wurden zwei weitere Diagramme aufgenommen, und zwar eines mit den Komponenten Molekülverbindung—Acenaphthen und ein zweites mit den Komponenten Molekülverbindung—Dinitroxylol. Durch Vereinigung der beiden letzten Diagramme, auf deren Wiedergabe hier verzichtet werden soll, ergibt sich einwandfrei Fig. 5, womit der Beweis für die Existenz der Molekülverbindung Dinitroxylol—Acenaphthen 1:1 erbracht ist.

Es fällt auf, dass in den Auftau-Schmelzpunktsdiagrammen die Auftaupunktlinie nicht durch die eutektischen Punkte 81° und 82·5° der Komponenten mit der Molekülverbindung verläuft, sondern wesentlich tiefer. Sie geht durch die Verlängerung der Kurvenäste, die den Gemischen mit einer Komponente als Bodenkörper entsprechen. Der Auftaupunkt ist die Schmelztemperatur des Eutektikums, das die Komponenten miteinander bilden, wenn die Molekülverbindung nicht entsteht.

Um die Verbindung in Form möglichst gut ausgebildeter Kristalle zu erhalten, wurden Kristallisationen aus den verschiedensten Lösungsmitteln versucht, von denen sich Essigsäureäthylester als das geeignetste erwies. Die kaltgesättigte Lösung scheidet innerhalb eines Tages derbe Kristalle aus, die jedoch in hohem Mass zu Zwillingsbildung neigen. Ein Lösungsmittel, bei dem diese Tendenz nicht auftrat, wurde nicht gefunden.

Die Dichte der Kristalle wurde in zwei kleinen Pyknometern von 10 bis 15 cm^3 Volumen bestimmt. Es ergab sich:

Gramm Substanz	Temperatur in Grad	V cm^3	D
0·3361	18·1	0·267	1·259
0·5404	27·2	0·429	1·2598
1·0408	16	0·825	1·260
		Mittel:	1·2596

Unter dem Polarisationsmikroskop beobachtet man gerade Auslöschung in Richtung der Nadelachse und senkrecht dazu. Dies Ergebnis weist auf rhombische oder monokline Symmetrie hin. Die Auswertung der WEISSENBERG-Diagramme ergab, dass die Kristalle dem monoklinen System angehören. Die nadelförmig ausgebildeten Kristalle weisen verhältnismässig wenig Flächen in zwei Zonen auf:

die Endflächen: {1 0 0}, {0 1 0}, {0 0 1},
die Prismen: {1 1 0}, {2 1 0}.

Am Reflexgoniometer wurden die Winkel der Flächennormalen mit einer Genauigkeit von etwa ±3′ gemessen:

In der ersten Zone (Nadelachse [0 0 1])	In der zweiten Zone [0 1 0]
(1 0 0) : (1 1 0) 52° 32′	(1 0 0) : (0 0 1) 77° 0′
(1 0 0) : (2 1 0) 33° 5′	
(0 1 0) : (1 1 0) 37° 28′	

Aus der ersten Kolonne ergibt sich das Achsenverhältnis $a:b = 1{\cdot}3048$. Das Achsenverhältnis $b:c$ kann kristallographisch nicht bestimmt werden, da in der zweiten Zone nur Endflächen ausgebildet sind.

Zur Ermittlung der Abmessungen und des Inhalts des Elementarkörpers wurden Schichtliniendiagramme um die kristallographischen Hauptachsen aufgenommen. Radius der Kamera 73 mm, Cu-K_α-Strahlung.

n	$2e$	μ	J_a
1	6·2 mm	4° 52′	18·1 Å
2	12·4 „	9° 37′	18·4 „

Mittelwert: $J_a = 18{\cdot}3$ Å

n	$2e$	μ	J_b
1	8·0 mm	6° 15′	14·1 Å
2	16·5 „	12° 44′	14·0 „
3	26·0 „	19° 35′	13·8 „

Mittelwert: $J_b = 14{\cdot}0$ Å

n	$2e$	μ	J_c
1	16·0 mm	12° 20′	7·2 Å
2	34·0 „	24° 55′	7·3 „

Mittelwert: $J_c = 7{\cdot}25$ Å

Als Zahl der Formelgewichte $C_{20}H_{18}N_2O_4$ im Elementarkörper ergibt sich

$$Z = \frac{18{\cdot}3 \cdot 14{\cdot}0 \cdot 7{\cdot}25 \cdot 0{\cdot}974 \cdot 1{\cdot}26}{350 \cdot 1{\cdot}65} = 3{\cdot}96 \sim 4$$

Moleküle im Elementarkörper. Das Ergebnis für Z ist um 1% zu klein, eine genauere Bestimmung der Identitätsperioden nach der Schichtlinienmethode ist jedoch nicht möglich. Durch Auswertung der WEISSENBERG-Diagramme mit Hilfe der quadratischen Form und unter Verwendung des kristallographisch bestimmten Achsenverhält-

nisses ergaben sich als genaue Werte für die Abmessungen des Elementarkörpers:

$$J_a = 18{\cdot}5\ \text{Å},\ J_b = 14{\cdot}2\ \text{Å},\ J_c = 7{\cdot}25\ \text{Å},\ \beta = 103^\circ.$$

Die WEISSENBERG-Diagramme wurden mit Hilfe der quadratischen Form für das monokline Translationsgitter

$$\sin^2\vartheta = \frac{\lambda^2}{4}\left[\frac{h^2}{a^2\cdot\sin^2\beta} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2\cdot\sin^2\beta} - \frac{2\,h\,l\cos\beta}{a\cdot c\cdot\sin^2\beta}\right]$$

indiziert, die entsprechend den Abmessungen des Elementarkörpers folgende Gestalt annimmt:

$$\sin^2\vartheta = 0{\cdot}00183\,h^2 + 0{\cdot}00294\,k^2 + 0{\cdot}0119\,l^2 + 0{\cdot}00215\,hl.$$

Die Auswertung der Äquatoraufnahmen erfolgt durch Vermessung der Abstände e der Interferenzen von der Mittellinie und Umrechnung auf die Glanzwinkel $\vartheta = \frac{e\cdot 180}{r}$. Zur Auswertung der Schichtlinienaufnahmen ermittelt man durch Vermessung der Films die Reflexionswinkel α, die nach $\cos 2\vartheta = \cos\alpha\cdot\cos\beta$ auf die Glanzwinkel umgerechnet werden.

Die Übereinstimmung der nach der quadratischen Form berechneten und der durch Auswertung der Films ermittelten Werte für $\sin\vartheta$ ist durchweg befriedigend. Als Beispiel sei folgende Tabelle angegeben.

WEISSENBERG-Diagramm: c-Achse Äquator.

e Millimeter	sin ϑ gef. aus dem Film	sin ϑ ber. aus der quadratischen Form	Indizierung
4·9	0·068	0·069	(1 1 0)
28·5	0·388	0·389	(5 6 0)
27·3	0·372	0·368	(4 6 0)
18·3	0·253	0·252	(3 4 0)
13·2	0·184	0·182	(2 3 0)
22·1	0·302	0·300	(3 5 0)
25·4	0·347	0·315	(3 6 0)
16·8	0·232	0·232	(2 4 0)
20·8	0·285	0·284	(2 5 0)
24·5	0·335	0·336	(2 6 0)
28·5	0·384	0·389	(2 7 0)
8·4	0·117	0·117	(1 2 0)
12·1	0·169	0·168	(1 3 0)
16·1	0·222	0·221	(1 4 0)
20·0	0·276	0·275	(1 5 0)
24·0	0·329	0·328	(1 6 0)
7·8	0·108	0·108	(0 2 0)
15·8	0·219	0·217	(0 4 0)

WEISSENBERG-Diagramm: c-Achse Äquator (Fortsetzung).

c Millimeter	sin ϑ gef. aus dem Film	sin ϑ ber. aus der quadratischen Form	Indizierung
23·7	0·326	0·326	(0 6 0)
6·0	0·084	0·085	(2 0 0)
9·5	0·131	0·129	(3 0 0)
12·2	0·169	0·171	(4 0 0)
24·7	0·339	0·342	(8 0 0)
21·9	0·300	0·304	(7 1 0)
18·9	0·260	0·262	(6 1 0)
16·0	0·219	0·221	(5 1 0)
13·0	0·181	0·180	(4 1 0)
10·0	0·139	0·139	(3 1 0)
7·3	0·102	0·103	(2 1 0)
14·5	0·202	0·203	(4 2 0)
22·1	0·304	0·304	(6 3 0)
17·1	0·237	0·240	(5 2 0)
27·2	0·370	0·370	(7 4 0)
19·6	0·267	0·269	(5 3 0)
12·0	0·168	0·168	(3 2 0)
22·0	0·303	0·303	(5 4 0)
25·0	0·342	0·345	(5 5 0)
15·1	0·209	0·207	(3 3 0)
9·8	0·137	0·138	(2 2 0)

Auf Grund vorstehender Tabelle kann folgendes Interferenzschema aufgestellt werden:

WEISSENBERG-Diagramm: c-Achse Äquator.

Endfläche (h 0 0)	1 0 0	2 0 0	3 0 0	4 0 0	5 0 0	6 0 0	7 0 0	8 0 0	
	—	m	—	sst	?	?	?	st	
Endfläche (0 k 0)	0 1 0	0 2 0	0 3 0	0 4 0	0 5 0	0 6 0	0 7 0		
	—	ssst	—	sst	—	mst	—		
Prismenflächen (h k 0)	1 1 0	2 1 0	3 1 0	4 1 0	5 1 0	6 1 0	7 1 0	8 1 0	9 1 0
	sst	ssst	sst	st	s	st	m	mst	s
	1 2 0	2 2 0	3 2 0	4 2 0	5 2 0				
	sst	st	mst	sst	s				
	1 3 0	2 3 0	3 3 0	4 3 0	5 3 0	6 3 0			
	st	sst	mst	?	mst	s			
	1 4 0	2 4 0	3 4 0	4 4 0	5 4 0	6 4 0			
	st	s	m	sss	s	ss			
	1 5 0	2 5 0	3 5 0	4 5 0	5 5 0	6 5 0			
	s	?	s	m	m	ss			
	1 6 0	2 6 0	3 6 0	4 6 0	5 6 0				
	m	s	m	m	s				
	1 7 0	2 7 0							
	?	m							

Die Auswertung des WEISSENBERG-Diagramms um die ausgezeichnete Achse [0 1 0] ergibt folgendes Schema:

Endfläche (*h* 0 0)	400	800		
	+	+		
Endfläche (0 0 *l*)	001	002	003	
	—	+	—	
Prismenflächen (*h* 0 *l*)	101	102	103	104
	—	—	—	—
	201	202	203	204
	+	+	?	+
	301	302	303	304
	—	—	—	—
	401	402	403	404
	+	+	+	+
	501	502	503	504
	—	—	—	—
	601	602	603	604
	+	+	+	+

WEISSENBERG-Diagramm: *b*-Achse, 1. Schichtlinie.

Prismen (0 1 *l*)	011	012						
Pyramiden (*h* 1 *l*)	$\bar{4}11$	$\bar{3}11$	$\bar{2}11$	$\bar{1}11$	111	211	311	411
	$\bar{4}12$	$\bar{3}12$	$\bar{2}12$	$\bar{1}12$	112	212	312	412

Zusammenfassung.

1. Die Kristallstruktur der Molekülverbindung Acenaphthen-2,6-Dinitro-1,3-xylol wurde röntgenographisch bestimmt. Einfaches monoklines Translationsgitter (Raumgruppe C_{2h}^5), in dem die Komponentenmoleküle in Richtung der drei kristallographischen Hauptachsen miteinander abwechseln.

2. Zwischen den Elementarkörperabmessungen der Molekülverbindung und der Komponenten bestehen einfache additive Beziehungen.

3. Die Kristallstruktur des Acenaphthens wird diskutiert.

Herrn Prof. Dr. L. GREBE, Leiter des Röntgen-Instituts Bonn, danken wir herzlichst für die gastfreundliche Aufnahme in seinem Institut. Der VAN 'T HOFF-Stiftung danken wir für die Gewährung eines Stipendiums.

An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die ***Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen*** und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für Physikalische Chemie.